

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Pierre PERIO

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'étude cristallographique du système uranium-oxygène.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 2 avril 1955 devant la Commission d'examen.

M. F. PERRIN, *Président*

M. A. GUINIER

M. J. BENARD

} *Examineurs*

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

Service de Documentation

1955

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Pierre PERIO

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'étude cristallographique du système uranium-oxygène.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 2 avril 1955 devant la Commission d'examen.

M. F. PERRIN,	<i>Président</i>	
M. A. GUINIER	} <i>Examineurs</i>	
M. J. BENARD		

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

Service de Documentation

1955



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen M. J. PÈRES.

PROFESSEURS

G. JULIA T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	Max MORAND	Physique.
A. DENJOY T	Théorie des Fonctions.	SOLEILLET T	Physique.
L. LUTAUD T	Géographie physique et Géologie dynamique.	FORTIER T	Mécanique expérimentale des fluides.
E. DARMOIS T	Enseignement de Physique.	DANJON T	Astronomie.
R. LEVY T	Physiologie comparée.	FROMAGEOT T	Chimie biologique.
FOCH T	Mécanique physique et expérimentale.	LAPORTE T	Physique générale et Radioactivité.
PAUTHENIER T	Electrotechnique générale.	JANET T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.
De BROGLIE T	Théories physiques.	PETIT T	Biologie maritime.
JOB T	Chimie générale.	QUENEY T	Météorologie et Dynamique atmosphérique.
PRENANT T	Anatomie et Histologie comparées.	GALLIEN T	Biologie animale (P.C.B.)
GARNIER T	Géométrie supérieure.	EICHHORN T	Biologie végétale (P.C.B.)
PERES T	Mécanique des fluides et applications.	De CUGNAC T	Biologie végétale (P.C.B.)
LAUGIER T	Physiologie générale.	Mlle CAUCHOIS . . . T	Chimie - Physique.
M. CURIE T	Physique (P.C.B.).	THELLIER T	Physique du Globe.
VALIRON T	Calcul différentiel et calcul intégral.	AUDUBERT T	Electrochimie.
BARRABE T	Géologie structurale et géologie appliquée.	L'HERITIER T	Génétique.
G. DARMOIS T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	GRIVET T	Radio Electricité.
J. BOURCART T	Géographie physique et Géologie dynamique.	PONCIN T	Mécanique des fluides.
Mme JOLIOT-CURIE . T	Physique générale et Radioactivité.	THIRY T	Mécanique appliquée.
PLANTEFOL T	Botanique.	DUBREIL T	Arithmétique et théorie des nombres
CABANNES T	Recherches physiques.	QUELET T	Chimie organique
GRASSE T	Evolution des êtres organisés.	CAGNIARD T	Géophysique appliquée.
PREVOST T	Chimie organique.	CHAMPETIER T	Macromoléculaire.
BOULIGAND T	Application de l'analyse à la Géométrie.	CUVILLIER T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
CHAUDRON T	Chimie appliquée.	JUNG T	Pétrographie.
WYART T	Minéralogie.	TRILLAT T	Chimie physique.
TEISSIER T	Zoologie.	WIEMANN T	Chimie (P.C.B.)
MANGENOT T	Biologie végétale.	JACQUINOT T	Physique (P.C.B.)
P. AUGER T	Physique quantique et relative.	VASSY T	Physique de l'atmosphère.
MONNIER	Physiologie générale.	DESTOUCHES T	Théories physiques.
PIVETEAU T	Géologie.	M. PRUVOST T	Géologie.
ROCARD T	Physique.	AMIEL T	Chimie (P.C.B.)
H. CARTAN T	Mathématiques (E.N. supérieure).	HOCART T	Minéralogie.
LAFITTE T	Chimie générale.	J.P. MATHIEU T	Physique (P.C.B.)
FAVARD T	Mécanique générale.	COUTEAUX	Biologie animale (P.C.B.)
COULOMB T	Physique du Globe.	MAY	Biologie animale (P.C.B.)
Mlle COUSIN T	Biologie animale (P.C.B.)	CHOQUET T	Calcul différentiel.
CHRETIEN	Chimie minérale.	FELDMANN	Biologie (P.C.B.)
P. DRACH T	Zoologie.	GUINIER T	Physique (P.C.B.)
KASTLER T	Physique.	JOST T	Biologie (P.C.B.)
EPHRUSSI T	Génétique.	FORTET	Calcul des probabilités.
WURMSER T	Biologie physico-chimique	SCHWARTZ T	Méthode mathématique de la Physique.
RIVIERE T	Géologie (P.C.B.).	CHOUARD T	Physiologie végétale.
GAUTHERET T	Biologie végétale (P.C.B.)	MALAVARD T	Aviation.
LUCAS T	Physique.	BRELOT T	Calcul différentiel.
A. THOMAS T	Biologie cellulaire.	NORMANT T	Chimie (P.C.B.)
ARNULF T	Optique appliquée.	BENARD	Chimie (P.C.B.)
		BUVAT	Botanique (E.N.S.)
		DUGUE	Statistique mathématique.
		GELOSO	Chimie (P.C.B.)
		SOULAIRAC	Psychophysiologie.
		ULRICH	Physiologie végétale.
		MARECHAL	Optique théorie et appliquée.

Secrétaire général Ch. MONIER

- I N T R O D U C T I O N -

Trois oxydes d'uranium, UO_2 , U_3O_8 et UO_3 sont connus depuis une centaine d'années. L'existence d'un quatrième, U_2O_5 , annoncée par certains chercheurs, était par contre rejetée par d'autres.

La première étude systématique, par BILTZ et MULLER [1], montra déjà la complexité des relations entre ces composés. Les isothermes de décomposition des oxydes entre UO_3 et U_3O_8 n'ont pas encore été l'objet d'une interprétation cohérente : pour les uns, ils indiquent l'existence d'un domaine monophasique reliant les deux titres, pour d'autres un domaine diphasique, du moins en dessous de 600°C .

La réduction de U_3O_8 en phase homogène mènerait jusqu'à $\text{UO}_{2,62}$ et, de là, à $\text{UO}_{2,25}$, le système serait diphasique. Au delà commencerait un nouveau domaine de solution solide que BILTZ et MULLER suivent jusqu'à $\text{UO}_{2,20}$ obtenu à $1\ 120^\circ$ et sous 2.10^{-2} mm Hg. Les auteurs estiment que ce domaine pourrait s'étendre jusqu'à UO_2 .

Depuis 1939, de nombreuses études ont été consacrées à ce système utilisant toutes les rayons X comme moyen d'investigation. La situation en 1950 peut se résumer comme suit.

Entre U et UO_2 , RUNDLE et al. [2] identifient un protoxyde UO qu'ils ne réussissent d'ailleurs pas à préparer en quantité pondérable. Ils estiment que, sauf pour une solubilité très limitée d'uranium dans UO_2 à $2\ 000^\circ$, de part et d'autre de UO s'étendent

deux régions diphasiques. ZACHARIASEN, en 1946, identifie, en coexistence avec UO_2 , un nouvel oxyde de structure analogue et qu'il dénomme U_4O_7 .

Pour les titres supérieurs à UO_2 , on trouve un domaine homogène dont la limite supérieure varie selon les auteurs entre 2,25 et 2,34. Tandis que la plupart admettent la stabilité de cette phase homogène, selon ALBERMAN et ANDERSON [3], l'équilibre correspond au contraire à la coexistence de deux formes voisines UO_2^α et UO_2^β .

Au delà et pour les basses températures, JOLIBOIS [4], GRØNVOLD [5] et ALBERMAN identifient un oxyde quadratique, défini selon les deux premiers, mais présentant, pour le dernier auteur, un domaine d'homogénéité assez réduit.

Le système redevient diphasique jusqu'à 2,56 pour GRØNVOLD, 2,50 pour RUNDLE et ALBERMAN. Puis, une transformation continue mènerait jusqu'à une forme cristallisée de UO_3^α [2] [6], bien que BOULLE et DOMINE-BERGES [7], SHERMAN FRIED et N.DAVIDSON [8] aient trouvé autour de $\text{UO}_{2,9}$ des oxydes n'appartenant pas à la continuité $\text{U}_3\text{O}_8 - \text{UO}_3^\alpha$.

Trois ou même peut-être cinq variétés d' UO_3 cristallisé de structure et propriétés assez mal connus [8] [9], ont encore été signalées.

Le présent travail est le résultat de recherches entreprises sur ce même sujet, à l'instigation de M.GUERON, Directeur, et sous la direction de M.HERING, Chef de service, au laboratoire de rayons X du Service de Chimie physique du Commissariat à l'Energie atomique.

Une partie des résultats a déjà été publiée et, à ce propos, je tiens à exprimer ma vive reconnaissance au professeur J.S. ANDERSON pour sa critique pertinente des manuscrits à une époque où il continuait ses recherches sur le même domaine.

J'ai également bénéficié de libres et fructueuses discussions avec les professeurs R.E.RUNDLE et ZACHARIASEN à leurs laboratoires d'Ames et de Chicago et avec les docteurs J.J. KATZ, H.R.HOERSTRA, F.SIEGEL à l'Argonne National Laboratory.

Je dois également des remerciements aux membres du Commissariat qui m'ont aidé, matériellement et par leurs discussions, en particulier Melle BOIRIE et MM.KLEINBERGER et TOURNARIE. Une partie des techniques expérimentales ont d'ailleurs été étudiées à cette occasion par ce dernier [10] ou avec sa collaboration.

Enfin, je ne saurais trop exprimer ma gratitude à M.le Professeur BENARD, qui a accepté la charge de discuter à plusieurs reprises d'un travail dont il ne lui avait pas été donné de suivre toute l'exécution .

Le but proposé était l'étude des relations de phase dans le système uranium - oxygène, du métal jusqu'à UO_3 . Nous avons été amené à considérer, d'une part, les relations à l'équilibre, ce qui devrait se traduire par un diagramme de phases en pressions et températures, d'autre part, les transformations amenant, souvent d'une façon continue et par l'intermédiaire de phases métastables, d'un oxyde à l'autre.

En cas de divergences, nous nous sommes efforcé de reproduire les résultats des autres chercheurs pour essayer de tout ramener à un schéma commun tenant compte des variations de techniques expérimentales. En fait, l'introduction de la température et la considération des effets de cinétique nous ont le plus souvent permis de lever les ambiguïtés rencontrées.

Nous avons adopté, pour faciliter la présentation des résultats, une division un peu arbitraire mais commode, en trois chapitres :

- I - Techniques expérimentales
- II - Espèces cristallographiques entre U et UO_3
- III - Cinétique d'oxydation de UO_2

C H A P I T R E I

L'essentiel de cette étude réside dans l'examen aux rayons X de produits de composition globale déterminée, au cours de leur évolution en fonction de la température, de l'ambiante aux environs de 1 000°C.

Jusqu'à U_3O_8 exclu, les tensions de dissociation étant relativement faibles, la teneur en oxygène de la phase gazeuse est négligeable. Ainsi, pour 10 g de UO_2 traités dans une enceinte scellée en présence de 10 ml d'air atmosphérique, les teneurs en oxygène des phases gazeuse et solide sont respectivement :

$$\frac{1,3 \cdot 10}{5} = 2,6 \text{ mg}$$

et

$$\frac{32 \cdot 10^3 \cdot 10}{270} = 1 \text{ 185 mg}$$

A l'équilibre, dans tout le domaine envisagé, le titre en oxygène sera donc, à 0,002 O/U près, celui de la phase solide. Dans ces conditions, celui-ci seul importe.

Toutefois, si le même échantillon est soumis à plusieurs traitements successifs, les effets d'oxydation pour les oxydes inférieurs et lorsque le scellement est fait à la pression atmosphérique, ou les effets de réduction dans le domaine U_3O_8 si l'ampoule de traitement est évacuée, s'accumulent. Il convient donc d'utiliser des tubes de traitements présentant un volume mort aussi réduit que possible. Le dosage avant et après traitement a été effectué dans tous les cas douteux.

A - DOSAGE DE L'OXYGENE

Deux méthodes ont été utilisées : oxydimétrie au bichromate, reprise ou perte de poids à partir ou jusqu'à une composition de référence.

1/ Titrage oxydimétrique.

Deux prises égales sont utilisées, l'une pour la détermination de l'uranium à la valence IV, l'autre pour la détermination de l'uranium total. Le dosage ayant lieu en double, il faut à chaque fois au moins 0,4 g d'oxyde.

a) La prise (100 mg) est attaquée par l'acide sulfurique N/2 en présence d'un excès de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$, N/10. Pour certains produits, l'attaque est facile et a lieu à froid. Pour certains autres, il faut chauffer vers 60°C. L'attaque peut prendre entre 30 mn et 24 h.

Après addition d'acide phosphorique, l'excès de bichromate est dosé en retour par SO_4Fe , N/10 en présence de diphénylamine sulfonate de baryum comme indicateur.

U^{VI} initial se dissout immédiatement dans SO_4H_2 , tandis que U^{IV} est préalablement oxydé en U^{VI} : la quantité de bichromate consommée est proportionnelle à la teneur en uranium quadrivalent.

b) La seconde prise est dissoute dans l'acide nitrique 0,5 N. Celui-ci est ensuite chassé par SO_4H_2 par évaporations répétées au bain de sable jusqu'à disparition complète des vapeurs nitreuses. Le dépôt est repris à l'acide sulfurique et réduit par passage sur une colonne d'amalgame de Zn. La réduction donne un peu d' U^{III} qui est réoxydé par barbotage d'air (U^{IV} en solution est stable jusqu'à 70 °C). Tout l'uranium se trouvant alors sous forme quadrivalente, le dosage est fait dans les mêmes conditions que précédemment, la quantité de bichromate consommée étant alors proportionnelle à la

teneur totale en uranium.

Soient a et b les quantités de bichromate consommées pour U^{IV} et U total. Le titre dans UO_n est alors donné par :

$$n - 2 = \frac{b - a}{b}$$

Précision du dosage.

Le calcul d'erreur donne :

$$3 - n = \frac{a}{b}$$

$$\frac{\Delta(3-n)}{3-n} = \frac{da}{a} + \frac{db}{b} = \frac{bda + adb}{ab}$$

comme $da \simeq db$

$$\frac{\Delta(3-n)}{3-n} = \frac{db(a+b)}{ab}$$

et

$$\begin{aligned} \Delta(3-n) &= -\Delta n \\ &= \frac{a+b}{b^2} db \end{aligned}$$

Autour de UO_2 , ($b \simeq a$) on a :

$$\Delta n = 2 \frac{\Delta b}{b}$$

Autour de UO_3 , ($a = 0$)

$$\Delta n = \frac{\Delta b}{b}$$

Dans $\Delta b/b$ interviennent les erreurs expérimentales de pesée ou de volumétrie.

a) Différence de poids des prises d'essai. Les pesées sont faites au 1/10 de mg. L'erreur due à cette cause n'excède donc pas 0,002;

b) les mêmes réactifs sont utilisés pour les deux prises et seules les quantités proportionnelles interviennent dans le calcul de la valence moyenne de l'uranium. Les titres des réactifs n'ont donc pas à être déterminés de façon absolue ni précise.

L'emploi de la même pipette étalonnée pour l'addition de $\text{Cr}_2\text{O}_2\text{K}_2$ aux deux prises et d'une microburette pour le dosage en retour permettent de réduire l'erreur sur la quantité de réactif utilisé aux environs de 0,001. Au total, on a donc ;

$$\frac{\Delta b}{b} \leq 0,003$$

ce qui fait que le titre est déterminé à mieux que $\pm 0,006$ O/U autour de UO_2 et $\pm 0,003$ autour de UO_3 . En pratique, le dosage étant fait en double, la différence entre les deux résultats est le plus souvent inférieure à 0,003. La précision est donc un peu meilleure que ne l'indique le calcul d'erreur, ce qui est normal puisque celui-ci correspond aux cas les plus défavorables,

$$\left(\frac{\Delta a}{b} = \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta b}{b} \right)$$

Cette méthode donne la valence moyenne de l'uranium : elle ne dose l'oxygène que sous la forme supposée de O^{2-} et ne rend pas compte de l'oxygène adsorbé sous une autre forme.

Enfin, elle ne peut pas être employée en présence de fer dans les échantillons, ce qui ne constituait pas une gêne dans notre cas, les teneurs en fer des oxydes étudiés étant toujours largement

inférieures à 0,01 pour cent.

2) Dosage par perte ou reprise de poids.

A partir de, ou jusqu'à une composition déterminée, la variation de poids d'un échantillon donné, supposée due uniquement à l'évolution de la teneur en oxygène, donne le titre recherché. Pour que la méthode soit valable, il faut

a- que les variations de poids puissent être déterminées avec une précision suffisante et qu'elles ne soient dues qu'au changement de teneur en oxygène;

b- que la composition de référence soit bien établie.

a) Dans notre cas, les trois oxydes de référence à envisager sont UO_2 , U_3O_8 et UO_3 . La reprise de poids entre UO_2 et UO_3 est 5,93 pour cent. Une variation de 0,001 O/U correspond à 0,6 pour mille. Pour obtenir une précision intéressante, l'erreur sur les pesées ne devra pas dépasser 0,003.

Tous les oxydes utilisés sont plus ou moins hygroscopiques. En prenant des précautions pour éviter l'oxydation, nous avons contrôlé la reprise d'eau d'échantillons de titres différents maintenus jusqu'à 11 jours à l'air (prises d'essai de 10 g) :

n		2,00	2,10	2,20	$U_4O_9^*$	2,35	2,40 ₈	$UO_{2,60}^{**}$	$U_3O_8^{***}$	$UO_{2,84}^+$	$UO_3^{amorphe}$
mg H_2O	10 h		4,1	5,	2,	5	5,2	6	2,		
	24 h		8	7,2	4,1	8,2	8,3	9	3,7	50	
	10 j	5	9,5	10	5	10	11,1	13	5,1		
					6		12	14	5,0		100 à 200

* recuit à 800 °C

** préparé à 600 °C dans l'azote

*** préparé à 750 °C dans O_2

+ prise de 2 g, teneur ramenée à 10 g pour les besoins de la comparaison.

En-dessous de U_3O_8 , la fixation d'eau est assez lente et reste d'un même ordre de grandeur. En conservant les produits en dessiccateur à P_2O_5 et en effectuant les pesées rapidement, l'erreur due aux changements de teneur en eau reste tolérable pour les produits issus des UO_2 préparés à haute température.

Il n'en est de même ni pour les oxydes actifs provenant de la décomposition de l'oxalate d'uranyle, ni pour les oxydes entre U_3O_8 et UO_3 .

Dans le dernier cas, l'enregistrement direct des variations de poids au dessus de 120° résoud en partie le problème ; mais la sensibilité alors plus faible que sur la balance analytique et les incertitudes sur les corrections de poussées dues aux variations de température ramènent la précision sur les différences de poids aux environs de 5 pour cent.

b) La composition des oxydes de référence n'est pas toujours connue avec certitude.

La calcination des oxydes d'uranium au-dessus de 600° aboutit à des titres compris entre $UO_{2,60}$ et $UO_{2,67}$ (U_3O_8). Ce n'est que dans un domaine étroit entre 700 et 750° que l'on obtient U_3O_8 stœchiométrique. Par calcination à 1100° à l'air, le titre redescend vers 2,63. Il y a donc, de ce fait, une possibilité d'erreur pouvant atteindre 0,04 O/U.

UO_3 amorphe ne peut pratiquement jamais être obtenu anhydre. Sous vide poussé, certains échantillons conservent l'équivalent de $1/6 H_2O$ jusqu'à 350° . Sur les enregistrements thermogravimétriques à pression normale, on observe donc un palier non pas horizontal, mais présentant une pente sensible.

Reste UO_2 . La réduction à 800° des oxydes supérieurs par

le métal donne un UO_2 brun clair et qui correspond au composé stœchiométrique. Cette couleur change instantanément au contact de l'air. Le changement de couleur est très tranché et suit la diffusion du gaz, ce que montre bien l'expérience suivante. De l'oxyde déjà réduit à 800° dans une enceinte de silice est rescellé avec des copeaux de métal dans un tube de pyrex terminé par un capillaire. Après un traitement de 24 h à 550° , l'oxyde a retrouvé sa couleur claire. On le laisse refroidir et on brise l'extrémité du capillaire. Le changement de couleur se produit, progressant selon une interface très nette. Si on rescelle le capillaire, cette interface se fixe immédiatement et ne progresse plus pendant des mois. Une admission nouvelle d'air la fait de nouveau progresser. Au contraire, le recuit au dessus de 350° , aussi longtemps qu'il reste de l'uranium métal dans l'enceinte, redonne à la zone sombre sa couleur primitive.

Or, ce changement de couleur, même en atmosphère anhydre, se traduit par une reprise de poids. Cette reprise de poids, stabilisée après 10 jours, atteint 2,5 pour mille, équivalent à 0,04 O/U. Dans les dix premières minutes d'exposition elle n'est toutefois que de 0,4 pour mille. A condition de conserver l'oxyde de départ à l'abri de l'air jusqu'à son utilisation, l'erreur sur les titres sera donc inférieure à 0,01 O/U en prenant comme titre de référence $\text{UO}_{2,00}$ pour le produit ainsi préparé, d'autant que l'erreur ainsi introduite est en sens inverse de celle due à la différence d'hygroscopicité.

En conclusion :

1) pour les oxydes entre UO_2 et U_3O_8 , à condition de les conserver à l'abri de l'air et de procéder en moins de 10 mn aux opérations de pesées, la reprise de poids à partir de UO_2 permet de définir les titres à 0,01 O/U près.

Par contre, la calcination jusqu'à U_3O_8 considéré comme

composition idéale risque d'entraîner des erreurs de l'ordre de 0,03 O/U.

2) Pour les oxydes entre U_3O_8 et UO_3 , l'enregistrement thermogravimétrique au dessus de 120° donne une précision de même ordre, mais la calcination jusqu'à U_3O_8 suivie de pesées à froid peut entraîner des erreurs dépassant 0,05 O/U.

3) La méthode pondérale est sensible à la fixation d'oxygène sous toutes ses formes, même adsorbé.

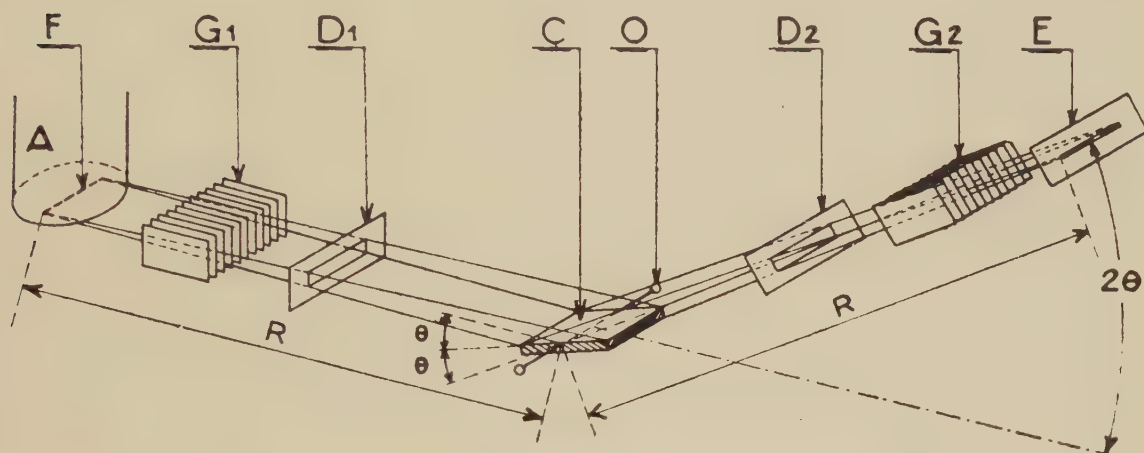
Nous avons utilisé concurremment les deux méthodes et , compte tenu des considérations développées ci-dessus, leur recouplement s'est montré très utile.

B - EXAMEN AUX RAYONS X

L'identification et la détermination, au moins approximative, des phases en présence a été faite par rayons X en utilisant la technique D - S , avec enregistrement photographique, ou avec un spectromètre à compteur G.M. Norelco. Nous avons utilisé un générateur Norelco à tube scellé à quatre fenêtres, stabilisé en tension et débit à 1 pour cent. Pour l'enregistrement photographique, les chambres cylindriques avaient une circonférence nominale de 360 et 180 mm. Le montage du film en position de Straumanis permet la détermination expérimentale des angles 0 et 90° et, par conséquent, l'interpolation entre ces deux limites. L'axe du support d'échantillon est supposé par construction en coïncidence avec celui de la chambre. En pratique, rien ne permet de le contrôler.

Les échantillons ont été préparés, soit par remplissage de capillaires de silice, diamètre intérieur 0,3 mm et parois 0,05, soit par étirage d'une pâte obtenue par addition de seccotine et malaxage. On peut ainsi obtenir des échantillons cylindriques de diamètre allant jusqu'à 0,2 mm.

Nous n'avons, en général, utilisé les chambres que pour des dégrossissages, n'exigeant ni une grande précision dans la détermination des constantes réticulaires, ni une haute sensibilité de détection pour les phases à l'état de trace. Les mesures de paramètres ont été faites par les méthodes classiques d'extrapolation en $\cos^2\theta$ ou par la méthode des moindres carrés. La précision ultime ne dépasse pas dans les meilleurs cas 1/5 000.



- Fig. 1 -

Schéma de principe du goniomètre.

A - anticathode	E - fente d'analyse
F - foyer de RX	C - plan de l'échantillon
G1 , G2 - fentes de Soller	O - axe de rotation
D1 - fente de divergence	R - rayon de giration
D2 - " antidiffusante	FO = OE = 17,1 cm

Tous les résultats sont donnés en kX, la raie k_{α_1} du cuivre correspondant à 1,537 39 et le facteur de conversion étant

$$1 \text{ kX} = 1,002 \text{ 03 } \overset{\circ}{\text{\AA}}$$

Le spectromètre Norelco (fig. 1) utilise le montage de focalisation de BRAGG-BRUNTANO, modifié par PARRISH [11], qui a éliminé la divergence horizontale par l'addition de fentes de Soller en amont et en aval de l'échantillon.

Celui-ci, qui doit présenter une face plane de 2 x 1 cm, est entraîné dans une rotation autour de l'axe horizontal de l'appareil passant idéalement par le plan du support d'échantillon, avec une vitesse ω tandis que le compteur Geiger se déplace à la vitesse 2ω . Les angles sont lus en degrés sur un compteur numérique et centièmes de degré sur un palmer solidaire de la vis sans fin qui entraîne le plateau goniométrique. La précision de taille des engrenages permet, selon le fabricant, une reproductibilité de $\pm 0,003^\circ$.

A.J.C. WILSON [12], dans une étude théorique de l'appareil idéal, a mis en évidence trois causes d'erreurs systématiques. Nous résumerons rapidement ses résultats.

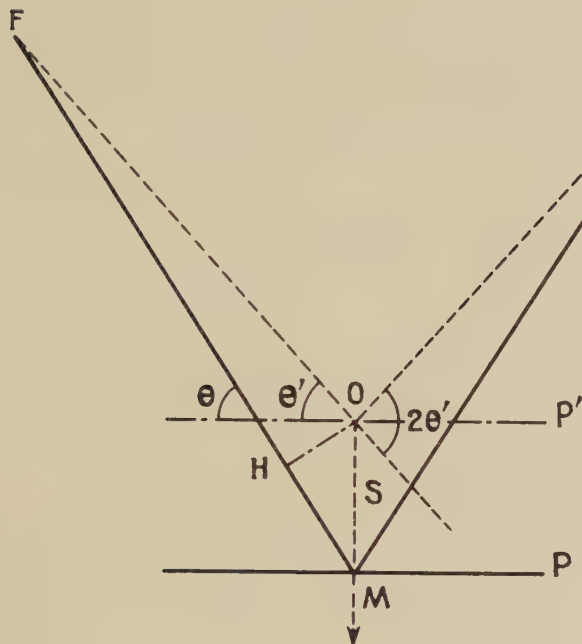
1) L'échantillon plan ne pouvant s'assimiler au cylindre de focalisation qu'en premier ordre, il faut introduire du fait de la divergence verticale 2α du faisceau une correction :

$$\Delta\theta = \frac{\alpha^2}{3} \cotg \theta$$

Le tableau ci-dessous donne la valeur en degré de cette correction pour les fentes de $1/4$, $1/2$, 1 et 4° dont est normalement équipé l'appareil :

2α degrés degrés	15	30	45	60	75
$\frac{1}{4}$	$< 0,001$				
$\frac{1}{2}$	0,001				
1	0,004	0,003	0,001		
4	0,064	0,04	0,02	0,013	0,006

En pratique, nous utilisons une abaque qui donne les corrections de façon continue, la fente de 4° étant utilisée le moins possible et toujours au dessus de $\theta = 45^\circ$.



-Fig. 2-

Effet de l'excentrement

de l'échantillon

(mêmes notations que fig.1)

P - plan effectif de l'échantillon

P' - plan parallèle à P et passant par l'axe O

S - excentrement

On a $\Delta\theta = \theta' - \theta$

$$= - \widehat{OFM}$$

$$= - \frac{OH}{R}$$

$$= \frac{-S \cos\theta}{R}$$

2) Une construction simple (fig. 2) montre que si le plan de l'échantillon se trouve excentré d'une valeur S par rapport à l'axe de rotation de l'appareil, le faisceau diffusé sous l'angle θ sera décalé de

$$\Delta\theta = - \frac{S}{R} \cos\theta$$

R étant le rayon de l'appareil, S compté positivement à partir du centre du cercle de focalisation.

De plus, le centre de gravité de la raie de diffraction correspondra à un parcours tel que le faisceau direct ait subi une

atténuation de $\frac{1}{e}$ ⁽¹⁾, ce qui donne une profondeur normale de pénétration :

$$S = \frac{\sin \theta}{2 \mu \rho}$$

(1) L'intensité diffractée par un volume compris entre les cotes x et dx est proportionnelle à l'intensité absorbée dans ce volume :

$$dI = C \mu \rho \frac{dx}{\sin \theta} = k I_0 e^{-\mu \rho x} \cdot \frac{\mu \rho dx}{\sin \theta}$$

L'intensité totale diffractée est :

$$I = I_0 \int_0^h k \mu \rho \frac{dx}{\sin \theta} e^{-\mu \rho x}$$

où h représente l'épaisseur totale de l'échantillon.

La position du centre de gravité du faisceau diffracté correspond alors à :

$$S = \bar{x} = \frac{\int_0^h \mu \rho x e^{-\mu \rho x} dx}{\int_0^h \mu \rho e^{-\mu \rho x} dx}$$

dont l'intégration par parties donne :

$$\bar{x} = \frac{\sin \theta}{2 \mu \rho} - \frac{h e^{-y}}{1 - e^{-y}}$$

en posant

$$y = \frac{2 \mu \rho h}{\sin \theta}$$

Pour $h \gg \frac{1}{2 \mu \rho}$, l'expression se réduit à

$$\bar{x} = \frac{\sin \theta}{2 \mu \rho}$$

Pour $h \ll \frac{1}{2 \mu \rho}$, on aurait en développant e^y en série de Taylor

$$\frac{h e^{-y}}{1 - e^{-y}} = \frac{h}{e^y - 1}$$

$$= \frac{h}{y + \frac{y^2}{2}}$$

$$= \frac{h}{y} \left(1 - \frac{y}{2}\right)$$

$$= \frac{\sin \theta}{2 \mu \rho} - \frac{h}{2}$$

et finalement

$$\bar{x} \sim \frac{h}{2}$$

Le déplacement apparent de la raie sera de ce fait :

$$\Delta \theta = - \frac{\sin \theta \cos \theta}{2 \mu \rho R}$$

Nous avons utilisé le plus souvent l'enregistrement automatique continu, le compteur G.M. étant suivi d'un "intégrateur" (rate meter) et d'un enregistreur électronique Speedomax synchronisé avec le déplacement du compteur. TOURNARIE [10] a étudié les déformations introduites en fonctionnement dynamique. L'intégrateur se comportant comme un circuit R C, sa réponse normalisée r à un signal Φ est :

$$r + \tau \frac{dr}{dt} = \Phi \quad \text{avec } \tau = R C \text{ constante de temps de l'appareil.}$$

On en déduit facilement que les intensités intégrées sont conservées, tandis que le centre de gravité des raies, quelle que soit leur forme, est déplacé de

$$d\theta = \tau \omega \quad (\omega = \text{vitesse d'exploration de l'appareil}).$$

Le déplacement du pic revêt une forme plus compliquée et qui dépend du profil. Mais, en pratique [10], il peut être confondu avec celui du centre de gravité dès que la demi largeur de la raie explorée dépasse $2 \tau \omega$.

L'appareil est normalement équipé avec des vitesses de 2, 1, 1/2, 1/4 et 1/8° (2 θ). Nous y avons ajouté deux vitesses de 1/25 et 1/50°. Pour des constantes de temps allant de 1,7 à 52 s et des sensibilités de l'intégrateur de 10, 30, 100, 300 et 3000 c/s, le tableau ci-après donne les combinaisons utilisables.

Enfin, un dispositif automatique de marquage d'angle permet sur les enregistrements la lecture facile des degrés, dixièmes et cinquantièmes de degré en 2θ , selon les vitesses d'exploration employées.

TABLEAU I.

Déplacement des centres de gravité en degrés (2θ).

Distorsions, en pour 100, pour des raies dont la largeur ne dépasse pas celle propre au goniomètre.

Constantes de temps (s).	Vitesses d'exploration en degrés (2θ) par minute:						
	2.	1.	$\frac{1}{2}$.	$\frac{1}{4}$.	$\frac{1}{8}$.	$\frac{1}{25}$.	$\frac{1}{50}$.
0,11.....	0,004	0,002	0,001				
0,32.....	0,011	0,005	0,003	0,001			
0,43.....	0,014	0,007	0,004	0,002	0,001		
1,1.....	0,036	0,018	0,009	0,004	0,002	0,001	
1,3.....	0,043	0,022	0,011	0,005	0,003	0,001	
1,7.....	0,057	0,028	0,014	0,007	0,004	0,001	0,001
3,2.....	0,108	0,053	0,027	0,013	0,007	0,002	0,001
4,3.....	0,144	0,072	0,036	0,018	0,009	0,003	0,001
5,2.....	0,173	0,088	0,043	0,022	0,011	0,004	0,002
13.....	0,430	0,217	0,108	0,054	0,027	0,009	0,004
17.....	0,577	0,288	0,144	0,072	0,036	0,011	0,006
52.....	1,733	0,876	0,433	0,217	0,108	0,035	0,017

2 pour 100

8 pour 100

32 pour 100

}

Dis-
torsions

L'appareil ne permettant l'étude que d'une moitié du spectre - de 0 à 160° - la détermination de l'origine des angles est de la plus grande importance. Nous effectuons ce réglage selon une méthode mise au point au laboratoire et déjà décrite [10], le zéro étant défini comme la position dans laquelle le plan moyen du faisceau X contient les axes des fentes de divergence et d'analyse et l'axe de rotation de l'appareil.

On peut ainsi déterminer, sur l'échelle angulaire de l'appareil, la position d'une raie fine à $\pm 0,005^\circ$ (θ).

Compte tenu de ces remarques préliminaires, nous avons essayé de définir les possibilités de l'appareillage pour la mesure précise des constantes réticulaires, la détection et le dosage des phases présentes dans un mélange.

I - MESURE DES CONSTANTES RETICULAIRES

Il nous fallait déterminer la reproductibilité des mesures, l'effet des erreurs systématiques et, à partir de ces données, trouver une ou des méthodes expérimentales permettant le plus grand nombre de mesures dans un laps de temps acceptable et avec une précision suffisante, pour des corps appartenant à des réseaux à un ou plusieurs paramètres.

1) Correction des erreurs systématiques

La correction de divergence peut être rendue négligeable ou calculée. La correction d'absorption

$$d \theta = \frac{\sin \theta \cos \theta}{2 \mu \rho R}$$

était, dans notre cas, pratiquement négligeable. En effet, pour le rayonnement $\text{Cu K}\alpha$, le coefficient d'absorption μ de l'uranium est 350 ; les oxydes étudiés ont des densités théoriques entre 8 et 11 et, en tenant compte de la présence d'un liant, une densité effective de l'ordre de 1 à 2, ce qui donne au maximum de correction, c'est-à-dire pour $\theta = 45^\circ$ ($R = 17 \text{ cm}$)

$$d \theta = \frac{1}{4 \mu \rho R} \ll \frac{1}{1400 \cdot 17} \quad \text{rad}$$

$$\ll \frac{57}{1400 \cdot 17} \approx 0,002^\circ$$

Reste la correction d'excentricité. Il est impossible de

la supprimer : même si le plan de référence du support d'échantillon contenait exactement l'axe de rotation, ce qui n'est pas vrai, la surface des échantillons ne peut pas être définie en toute rigueur. Nous avons préparé les nôtres sur des lames de microscope enduites de seccotine par dépôt à travers un gabarit des oxydes en poudre broyés et passés au tamis de 300. La lame présente une surface plane bien définie qui s'applique fidèlement contre le plan du support (fig.3), mais l'épaisseur de la préparation reste comprise entre 0,1 et 0,07 mm. Dans ces conditions, la correction à $\theta = 60^\circ$ est de l'ordre de $0,03^\circ$, soit six fois la précision des mesures. Cette correction ne peut pas être calculée à priori : il faut donc l'éliminer soit analytiquement, soit par extrapolation.

a) Considérons un réseau cubique.

De la relation de BRAGG, on tire par différentiation

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta a}{a} = - \frac{\cos \theta}{\sin \theta} d\theta$$

Posant

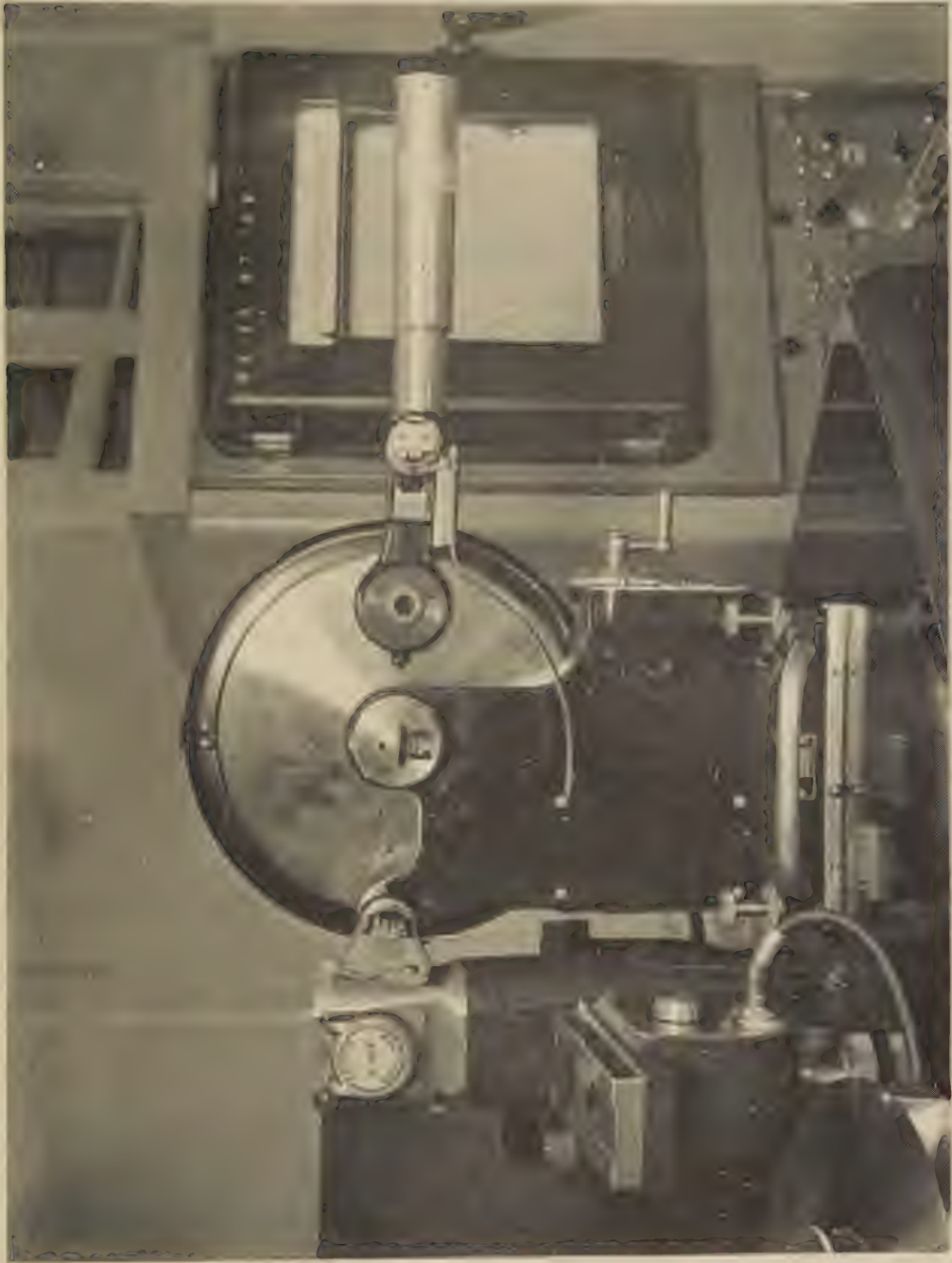
$$d\theta = - \frac{S}{R} \cos \theta,$$

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{a_{\text{obs}} - a_{\text{th}}}{a_{\text{th}}}$$

$$a_{\text{obs}} = \frac{2}{\lambda} \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{\sin \theta_{\text{obs}}}$$

il vient finalement :

$$a \left(1 + \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} \frac{S}{R} \right) = \frac{2 \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{\lambda \sin \theta}$$



- FIG. 3 -

Photographie de l'appareillage
Le goniomètre est en position
de zéro angulaire.

et, sous une forme plus accessible au calcul numérique (1) :

$$\frac{\sin^2 \theta}{h^2 + k^2 + l^2} = \frac{\lambda^2}{4a^2} \left(1 - \frac{2 \cos^2 \theta}{\sin \theta} \frac{S}{R} \right)$$

De cette relation, on peut tirer deux conséquences

1) Si l'on porte $\frac{\sin^2 \theta}{h^2 + k^2 + l^2}$ en fonction de $\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta}$, on doit obtenir une droite dont l'extrapolation à $\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} = 0$ donnera la valeur "vraie" de $\frac{\lambda^2}{4a^2}$.

2) Pour chaque valeur différente de s, obtenue en déplaçant l'échantillon selon la normale à son plan, on obtiendra une nouvelle droite. Le faisceau ainsi formé doit converger vers une valeur

unique de $\frac{\lambda^2}{4a^2}$.

Nous avons effectué la vérification dans les conditions suivantes :

Echantillon- UO_2 réduit à 800 °C

Enregistrement- 1/25° /mn. (2θ). Toutes les raies pour lesquelles $\alpha_1 \alpha_2$ sont séparés, c'est-à-dire de 220 (2θ = 47°) à 622 (2θ = 140°) ont été utilisées.

Déplacement de l'échantillon - Par interposition entre le plan du support et la lamelle de microscope de cales de 0,05, 0,08 et 0,10 mm.

(1)

Les tables numériques donnent $\sin^2 \theta$ et $h^2 + k^2 + l^2$ est un nombre entier.

La figure 4 résume les résultats. Le domaine de convergence entre les 4 droites équivaut à $\pm \frac{1}{40\ 000}$, ce qui correspond à :

$$a = 5,457\ 9 \pm 0,000\ 1_4\ \text{kX} \quad \text{avec } \lambda = 1,537\ 39\ \text{kX}$$

Les écarts des points expérimentaux à la droite idéale correspondent à des $\delta\theta$ inférieurs à $0,005^\circ$.

On peut en conclure :

1°) que l'extrapolation en $\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta}$ donne une valeur fidèle et reproductible du paramètre ;

2°) que dans tout le domaine exploré, il n'y a pas d'irrégularité dans la taille des engrenages entraînant une variation brusque supérieure à $0,005^\circ$;

3°) qu'avec un échantillon convenablement préparé, l'utilisation d'une seule raie $\theta > 60^\circ$ suffit pour assurer une précision de $1/5\ 000$ pour un réseau cubique.

b) Réseau à plusieurs paramètres.

Si l'on dispose d'un nombre suffisant de raies dont la position ne dépend que d'un paramètre, ool et hko dans les réseaux hexagonaux et quadratiques, la même méthode s'appliquerait immédiatement. Le plus souvent, il n'en est rien et on se trouve en pratique devant un système d'équations surdéterminé. On peut le résoudre par la méthode des moindres carrés : le calcul numérique devient redhibitoire quand il s'agit de répéter un grand nombre

- Fig. 5 -

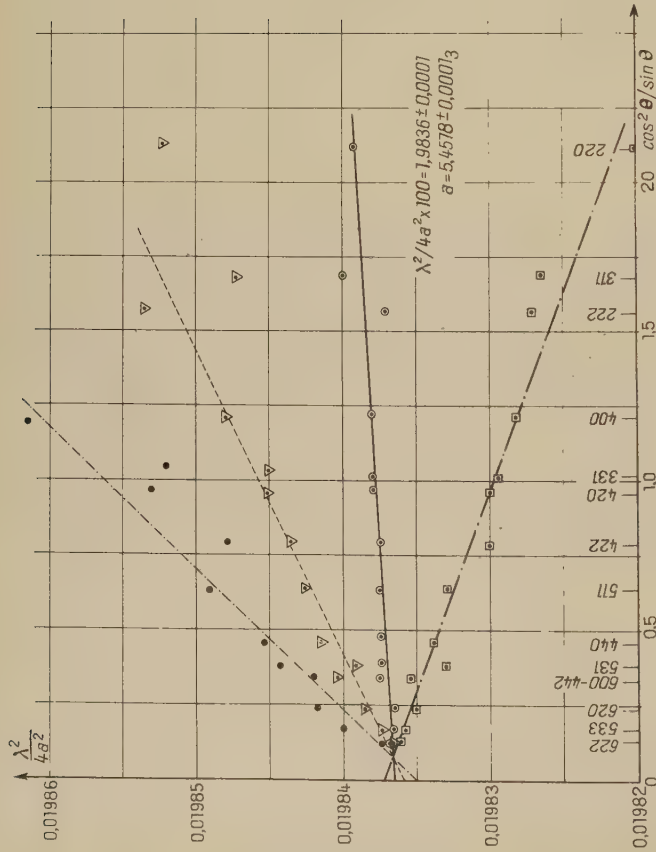
Paramètres de UO_2
indexage hexagonal

$$\begin{aligned} hkl & \quad HKL \\ 531 & \quad 2\bar{4}3 \\ 600 & \quad 3\bar{3}6 \\ 620 & \quad 314 \\ 533 & \quad 4\bar{2}5 \\ 622 & \quad 246 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} a'_{\text{hex}} &= b'_{\text{hex}} = \frac{a\sqrt{2}}{2} \text{ cub.} \\ c'_{\text{hex}} &= a\sqrt{3} \text{ cub.} \end{aligned}$$

valeurs déduites de fig. 5 :

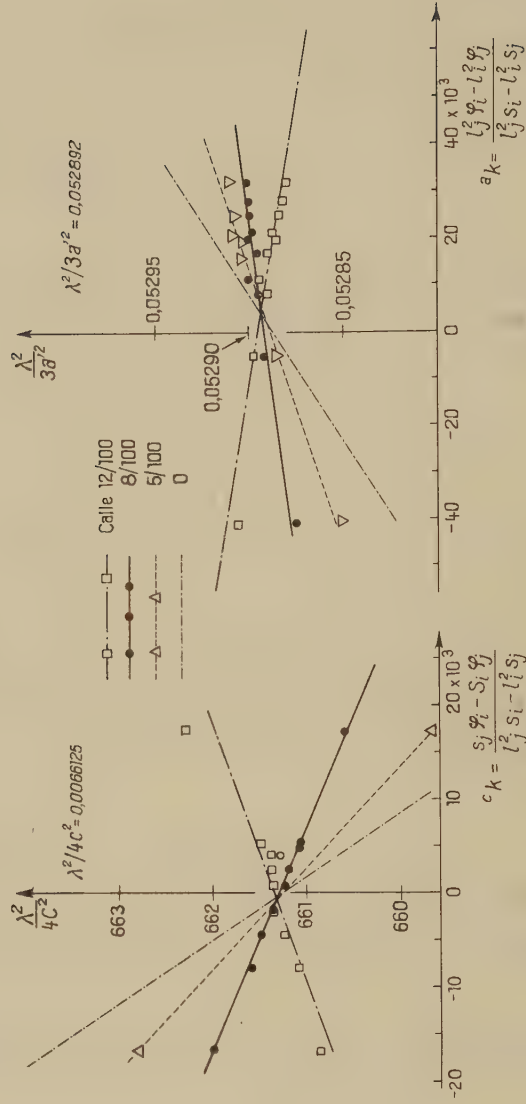
$$\begin{aligned} \frac{\lambda^2}{4c^2} &= 0,006\,612\,0 \\ \frac{\lambda^2}{3a^2} &= 0,052\,896 \end{aligned}$$



- Fig. 4 -

Extrapolation du paramètre de UO_2
en fonction de $\cos^2\theta/\sin\theta$ pour
4 valeurs différentes de S

$$\frac{\lambda^2}{4a^2} = \frac{\sin^2\theta}{h^2+k^2+l^2} \left(1 + 2 \frac{S}{R} \frac{\cos^2\theta}{\sin\theta} \right)$$



de mesures. Nous avons cherché une méthode qui permette de choisir parmi les équations celles qui fournissent les systèmes les moins affectés par l'erreur systématique due à l'appareil.

Nous traiterons le cas d'un réseau quadratique (la transposition au réseau hexagonal est immédiate). On peut écrire :

$$Q_{th} = \sin^2 \theta_o + 2 \sin \theta_o \cos \theta_o d\theta$$

avec
$$Q = \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)$$

Le terme $d\theta$ se compose d'une erreur systématique $-\frac{S}{R} \cos \theta$ et d'une erreur aléatoire de pointé $\Delta \theta$:

$$Q = \sin^2 \theta_o - 2 \sin \theta \cos \theta \left(\frac{S}{R} \cos \theta + \Delta \theta \right)$$

ou

$$\frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{h^2 + k^2}{a_{th}^2} + \frac{l^2}{c_{th}^2} \right) = \sin^2 \theta_{obs} - 2 \sin \theta \cos \theta \left(\frac{S}{R} \cos \theta + \Delta \theta \right)$$

Chaque réflexion $(h \ k \ l)_i$ donne de son côté une relation :

$$\frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{(h^2 + k^2)_i}{a_i^2} + \frac{l_i^2}{c_i^2} \right) = \sin^2 \theta_i$$

Avec n réflexions, on constituera c_n^2 systèmes dont les solutions

$$A_{ij} = \frac{\lambda^2}{4a_{ij}^2} \quad , \quad C_{ij} = \frac{\lambda^2}{4c_{ij}^2}$$

seront liées aux valeurs théoriques $\frac{\lambda^2}{4a^2}$ et $\frac{\lambda^2}{4c^2}$ par une relation

de forme :

$$\begin{cases} \frac{\lambda^2}{4a^2} = A_{ij} + a_{k_{ij}} \frac{S}{R} + a_{\epsilon_{ij}} \Delta\theta \\ \frac{\lambda^2}{4c^2} = C_{ij} + c_{k_{ij}} \frac{S}{R} + c_{\epsilon_{ij}} \Delta\theta \end{cases} \quad (2)$$

avec

$$\begin{aligned} a_{k_{ij}} &= \frac{\ell_j^2 \Phi_i - \ell_i^2 \Phi_j}{\ell_j^2 (h^2 + k^2)_i - \ell_i^2 (h^2 + k^2)_j} & \Phi_i &= 2 \sin \theta_i \cos^2 \theta_i \\ c_{k_{ij}} &= \frac{(h^2 + k^2)_j \Phi_i - (h^2 + k^2)_i \Phi_j}{\ell_j^2 (h^2 + k^2)_i - \ell_i^2 (h^2 + k^2)_j} \\ a_{\epsilon_{ij}} &= \frac{\ell_j^2 \Psi_i + \ell_i^2 \Psi_j}{\ell_j^2 (h^2 + k^2)_i - \ell_i^2 (h^2 + k^2)_j} & \Psi_i &= 2 \sin \theta \cos \theta \end{aligned}$$

Dans les termes ϵ_{ij} le signe + au dénominateur intervenant du fait que les $\Delta\theta$ sont aléatoires et non systématiques.

Si on néglige les ϵ_{ij} , les formes (2) se prêtent à l'extrapolation en fonction des k_{ij} . Cette méthode, bien que lourde, restant moins pénible que la méthode de COHEN, nous avons cherché un test expérimental permettant d'apprécier la précision possible.

Reprenant les valeurs expérimentales des cinq dernières réflexions de UO_2 utilisées précédemment, nous les avons réindexées dans le système hexagonal - rhomboédrique équivalent du système cubique face centrée. Pour chaque valeur de S , on obtient ainsi 10 points expérimentaux, les valeurs finales de $\frac{\lambda^2}{4a^2}$ et $\frac{\lambda^2}{4c^2}$ étant obtenues pour $k = 0$.

La fig. 5 donne l'ensemble des résultats. La méthode est satisfaisante, l'écart aux valeurs théoriques ne dépassant pas 1/15 000. Mais, fait plus intéressant, on voit que les k_{ij} peuvent prendre des valeurs positives ou négatives, certaines étant très faibles. Il y a donc des systèmes dans la résolution desquels les erreurs systématiques sont très faibles ou se compensent, ce qui permet d'utiliser des raies aux petits angles.

Dans notre cas, en effet, les raies aux grands angles ne sont le plus souvent pas utilisables du fait de leur largeur, des ambiguïtés d'indexage ou des recouvrements entre spectres de phases différentes. Par contre, aux petits angles les raies sont toujours raisonnablement fines et leur indexage ne présente pas d'ambiguïtés.

Nous avons utilisé ce procédé dans l'étude des oxydes quadratiques γ . Les tableaux ci-après résument les résultats :

n° de la raie	h k l	l^2	$h^2 + k^2$	φ	ψ
1	2 2 0	0	8	0,335	
2	0 2 2	4	4	0,33	
3	3 1 1	1	10	0,41	0,42
4	1 1 3	9	2	0,41	0,42
5	1 3 3	9	10	0,38	0,48
6	3 3 1	1	18	0,38	0,48

$$\Phi = 2 \quad \varphi = 2 \sin \theta \cos^2 \theta$$

$$\Psi = 2 \quad \psi = 2 \sin \theta \cos \theta$$

Système	a_{kij}	c_{kij}	Système	a_{kij}	c_{kij}	Système	a_{kij}	c_{kij}
1.2	0,042	-0,044	2.3	0,036	0,048	3.5	0,041	<u>0.0037</u>
1.3	0,042	0,009	2.4	0,05	-0,036	3.6	<u>0.0038</u>	0,45
1.4	0,042	-0,036	2.5	-0,37	0,475	4.5	<u>-0.0038</u>	0,048
1.5	0,042	<u>-0,0043</u>	2.6	0,019	0,0675	4.6	0,019	0,042
1.6	0,042	-0,75	3.4	0,037	-0,037	5.6	0,02	0,02

La comparaison des systèmes 3.6 et 4.5 pour a , 1.5 et 3.5 pour c permettra donc de s'affranchir des effets de l'erreur d'excentrage. Dans les deux cas, la précision déterminée à partir des ϵ_{ij} $\Delta\theta$ pour un pointé fait à $\pm 0,01^\circ$ (θ) se calcule aisément. On trouve :

$$\frac{da}{a} \approx 4.10^{-4} \quad \frac{dc}{c} = 5.10^{-4}$$

La précision est satisfaisante si on considère que les raies utilisées correspondent à des angles de BRAGG inférieurs à 30° .

En conclusion, l'appareillage utilisé permet, sur les mesures de constantes réticulaires,

1) une reproductibilité pour des produits bien cristallisés de l'ordre de 1/40 000 pour les cubiques, 1/15 000 pour des systèmes à deux paramètres ;

2) par des mesures rapides utilisant quelques raies choisies à l'avance, des précisions de 1/5 000 (cubiques) à 4/10 000 (réseaux à deux paramètres) en utilisant, même dans ce dernier cas, des raies aux petits angles.

Il ne s'agit pas là obligatoirement de précision absolue. En effet, le groupement sur des droites des points expérimentaux des figures 4 et 5, n'exclut pas l'existence d'une erreur systématique de source inconnue qui pourrait donner à la loi d'extrapolation une courbure pour des angles θ supérieurs à 75° . Mais il assure que l'ensemble des raies dans le domaine angulaire utilisé donnera, en admettant cette loi linéaire d'extrapolation, des valeurs cohérentes et reproductibles pour les distances réticulaires. L'accord obtenu avec les valeurs publiées dans la littérature est cependant encourageant et la précision obtenue est certainement comparable, sinon supérieure, à celle qu'assurent les meilleures méthodes photographiques conventionnelles.

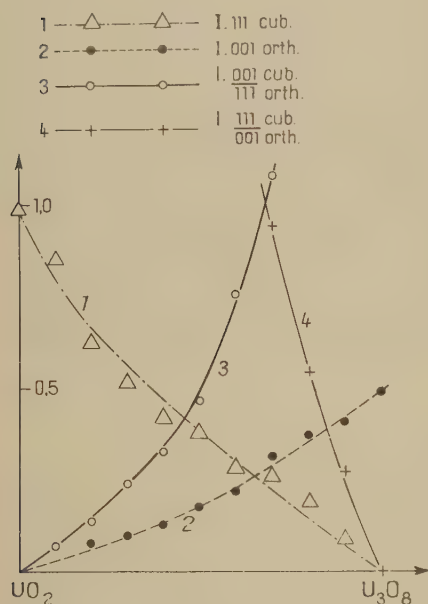
II - DETECTION ET IDENTIFICATION DES PHASES

Les avantages du spectromètre, de ce point de vue, sont la rapidité d'exécution, un pouvoir séparateur excellent et le grand contraste entre raies et fond continu.

L'identification des phases se fait toujours aux petits angles. La figure 4 montre, par opposition à ce qui se passe dans les techniques photographiques, la faible pente de la courbe d'extrapolation des distances réticulaires. L'erreur systématique est pratiquement toujours inférieure à 0,001. La position des raies sera donc déterminée de façon très précise, même dans le domaine $10^\circ < \theta < 30^\circ$. Une demi-heure suffit pour obtenir un enregistrement couvrant toute cette région.

L'étude des portions intéressantes se fait ensuite à vitesse lente en utilisant le grand pouvoir séparateur de l'appareil : celui-ci est déterminé par la hauteur du foyer de rayons X et la largeur de la fente d'analyse. La largeur instrumentale est à peu près la somme des deux, soit : $0,025 + 0,075^\circ$ (2θ). Aux petits angles, où la largeur spectrale est négligeable, deux raies distantes de $0,1^\circ$

(θ) pourront être aisément distinguées. Ainsi, pour des échantillons bien cristallisés, les composantes α_1 α_2 sont séparées aux environs de $\theta = 15^\circ$.



- Fig. 6 -

Dosage des mélanges
 $UO_2 - U_3O_8$
 (concentrations
 pondérales).

Aux grands angles, la méthode de RASHINGER [13] pour l'élimination graphique de la composante α_2 permet d'améliorer la résolution des groupes complexes de raies. Nous en donnerons plus loin des exemples.

La limite de la détection est fixée par l'intensité de la plus faible raie repérable. Le fond continu variant de 10 à 15 c/s selon les échantillons, une raie sera vraiment détectable si son sommet le dépasse de 3 à 4 c/s. Les raies les plus intenses atteignent 4 à 500 c/s, ce qui donne un rapport de 1 à 100 comparable aux meilleures performances photographiques.

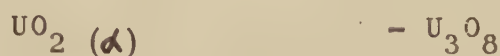
Une fois les phases identifiées, leur dosage peut se faire par la comparaison visuelle avec des spectres étalons. Il est plus aisé d'établir une courbe donnant les concentrations en fonction du rapport d'intensité de deux raies caractéristiques de chacune des deux phases.

Ces raies doivent être suffisamment proches l'une de l'autre, pour éviter les erreurs dues à la géométrie de l'appareil, mais toutefois bien résolues. De plus, pour être sensibles, elles devront être aussi intenses que possible. Dans le cas des mélanges UO_2 , U_3O_8 les réflexions :

$$U_3O_8 \quad 001 \quad 2\theta = 21^\circ,4$$

$$UO_2 \quad 111 \quad 2\theta = 28^\circ,3$$

remplissent ces conditions. Comme, d'autre part, ni l'une ni l'autre ne sont sensibles aux faibles variations de structure, la même courbe pourrait servir au dosage des phases apparentées



Nous avons contrôlé la courbe de dosage établie (fig. 6) en réalisant des mélanges de teneur inconnue et en déterminant les titres à la fois aux rayons X et par analyse chimique.

La précision obtenue, de l'ordre de ± 2 centièmes en valeur absolue, était encourageante.

Toutefois, à l'emploi, sur des mélanges de phases obtenus par réaction et non plus addition mécanique des constituants, nous nous sommes rapidement aperçu qu'une des conditions essentielles de la validité de cette méthode de dosage, la reproductibilité de l'état de cristallisation des constituants, était rarement respectée. Il serait imprudent d'attacher aux résultats une valeur autre que d'indication qualitative. En particulier, pour la détermination des limites de phases les résultats obtenus sont douteux. Nous en discuterons plus loin à propos de la limite inférieure de la phase U_3O_8 pour laquelle ce procédé a été employé [2], [14].

- C H A P I T R E I I -

Les oxydes, sels d'uranium et le métal utilisés proviennent tous de l'Usine du Bouchet, du Commissariat à l'Energie atomique. Ce sont initialement des produits de haute pureté (supérieure à 99,9 pour cent en uranium) et nous n'avons jamais observé de contamination sérieuse en cours de traitement. Le contact avec les parois des enceintes, silice, quartz ou verre Pyrex ne paraît pas suffisant pour entraîner des réactions pour les températures et les durées de traitement utilisées. Les quelques vérifications effectuées ont toutes donné comme teneurs en silicium des chiffres inférieurs à 400 ppm, dont une partie au moins pouvait se trouver en simple mélange mécanique. L'influence d'un pareil taux d'impureté peut certainement être négligé. Nous examinerons successivement les domaines :

A) entre U et UO_2

B) UO_2 et U_3O_8 (1)

C) U_3O_8 et UO_3

(1) Le titre moyen ou composition globale est indiqué par une fraction décimale représentant le nombre d'atomes d'oxygène par atome d'uranium. La même notation suivie d'un sigle (α, β, γ) indicatif d'un type de structure signifie que l'échantillon considéré est monphasique, appartenant à un domaine de solution solide ou composé défini dont le motif structural n'est pas connu avec certitude.

La notation stoéchiométrie est réservée aux compositions représentant une discontinuité et pour lesquelles une structure cristalline a pu être établie ($\text{UO}_2, \text{U}_4\text{O}_9, \text{U}_3\text{O}_8$).

A De U à UO₂

Solubilité de l'oxygène dans le métal

L'uranium en phase α est orthorhombique [15]. Nous avons mesuré les constantes réticulaires sur un échantillon laminé et recuit présentant une face soigneusement dressée et polie électrolytiquement. L'orientation due au laminage facilite l'indexage en supprimant un certain nombre de réflexions, alors que le spectre du métal en poudre est pratiquement inextricable aux grands angles. La présence des réflexions de zone $\langle 110 \rangle$ de 110 à 116 simplifie le problème et permet de traiter de façon presque indépendante les trois paramètres.

Le tableau ci-dessous permet la comparaison avec les mesures rapportées dans la littérature [16]

a	b	c	(kX)
2,852	5,865	4,945	JACOB et WARREN
2,852	5,859	4,944	BATELLE I
2,8482	5,8565	4,9476	P. GORDON (M.I.T.I)
2,8467	5,8609	4,9433	C.E.A. 1952

Le coefficient d'absorption massique d'uranium pour le rayonnement CuK_α est 350, la densité du métal 19. L'épaisseur de couche contribuant au spectre est de l'ordre de :

$$h = \frac{1}{\mu \rho} \approx 1,3 \mu$$

Si l'oxygène présentait une solubilité appréciable dans le métal, on pourrait espérer détecter une variation de paramètres après oxydation superficielle dans la couche de métal au contact de l'oxyde. En pratique, et quelle que soit l'origine du métal, les plus grands déplacements de raie que nous ayons observés sont inférieurs

à $-0,03^{\circ}$.

Tout ou une partie de cet effet peut être attribué à une déformation de la surface de l'échantillon consécutive à l'oxydation : un gauchissement de 0,1 mm suffirait pour en rendre compte.

Les méthodes de rayons X ne sont donc pas assez sensibles pour étudier la solubilité de l'oxygène dans le métal. Celle-ci est réputée faible (16 p. 248), $< 0,05$ atm pour cent, mais le dosage de l'oxygène dans l'uranium est d'un rendement douteux ; les chiffres avancés ne devraient être retenus qu'avec beaucoup de prudence.

Protoxyde d'uranium

Presque tous les renseignements concernant l'existence d'un protoxyde d'uranium proviennent de RUNDLE et ses collaborateurs [2], dont les rapports sont abondamment cités dans [16]. UO y est décrit comme cubique type $NaCl$ de paramètre $a = 4,91 \pm 0,01$ ou $4,930 \pm 0,001$, et présenterait une miscibilité totale avec UN ($a = 4,88$) et UC ($a = 4,95$).

Sur des copeaux d'uranium qui, après avoir servi à la réduction d'oxydes supérieurs en enceinte scellée, prenaient une couleur gris-métal, nous avons effectivement observé, en plus du spectre de UO_2 , celui d'une seconde phase cubique de maille plus petite. Comme la nouvelle phase se trouvait au contact du métal, nous avons pensé qu'il pourrait s'agir de UO formé par réduction de la couche superficielle de UO_2 .

Par incidence oblique sur une face à peu près plane, nous avons obtenu des spectres photographiques présentant aux angles inférieurs à 60° des raies assez fines et faciles à indexer. Toutefois, comme seule une moitié du spectre est ainsi enregistrée, on ne peut déterminer que le rapport des deux constantes réticulaires.

On trouve ainsi

$$\frac{a_1}{a_2} = 1,120 \pm 0,001$$

Si l'on admet pour a_2 la valeur citée dans la littérature pour UO (4,91) , on aboutit à $a_1 = 5,50$, valeur anormalement élevée ($UO_{2,00}$ $a = 5,458$). En prenant $a_1 = 5,458$ ($= UO_2$) , on aurait $a_2 = 4,87$, valeur légèrement inférieure au paramètre de UN (2) ($a = 4,88$).

Après avoir constaté ultérieurement que UO_2 en poudre préparé entre 350 et 1 000° par réduction par le métal avait un paramètre limite très reproductible, $a = 5,458$, nous avons repris l'expérience en utilisant systématiquement des échantillons de forme prêtant à des mesures absolues et précises.

Nous avons utilisé des échantillons massifs, plaquettes d'uranium laminé de 2 x 1 x 0,2 cm, recuites, et de l'uranium en poudre, provenant soit de décomposition d' UH_3 , soit de la réaction



Dans ce dernier cas, les cristallites avaient des dimensions de quelques dizaines de microns.

Quatre types d'expériences ont été exécutées :

1) U massif + UO_2

En tubes de Pyrex ou de silice scellés mais non évacués. Le traitement comporte quelque 20 g d'oxyde en poudre, 10 à 20 g de copeaux d'uranium en plus d'une plaquette. Le volume total de l'enceinte variant de 10 à 15 cm³.

La surface de la plaquette est ensuite examinée au gonio-

mètre après un traitement allant de deux à quinze jours à des températures comprises entre 350 et 900 °C.

Dans tous les cas, on obtient en coexistence avec une phase type UO_2 , l'espèce caractérisée sur les copeaux d'uranium. Le paramètre mesuré est :

$$a = 4,88_4 \pm 0.001$$

quelle que soit la température (fig.7)

La phase ainsi formée, de type NaCl, est adhérente au métal, tandis que l'oxyde de type UO_2 constitue la couche externe. Le film, continu dans les traitements inférieurs à 600 °C, se craquèle et se détache de lui-même au refroidissement si le traitement a eu lieu au-dessus de 700°.

2) Recuits jusqu'à 560°C en tubes Pyrex évacués à mieux que 10^{-3} mm Hg et scellés, de plaquettes oxydées préalablement.

La couche d'oxyde formée à l'air et 120°C n'est pas suffisamment épaisse pour masquer le spectre du métal :

$$\frac{h \sin \theta}{\mu e} \simeq \frac{1}{4\mu e} \leq 0,7 \mu$$

Il n'y a pas formation au cours du traitement de la phase nouvelle. Le spectre UO_2 s'affine sans que celui du métal perde en intensité, ce qui confirme l'étanchéité du scellement.

3) Traitements du métal en atmosphère confinée, c'est-à-dire dans des tubes pyrex scellés mais non évacués.

Lorsque le volume du tube est grand, on observe la formation

en plus de UO_2 de quantités variables de U_2N_3 ⁽¹⁾ $a = 5,33_3$ avec de faibles traces de la phase cubique NaCl $a = 4,88$. Le décapage superficiel mécanique ou électrolytique, permet de constater que le nitrure s'intercale entre le métal et l'oxyde initial.

Lorsque le volume est faible ($< 1 \text{ cm}^3$ par gramme de métal) le traitement donne UO_2 + la même phase $a = 4,88$.

Le paramètre de cette dernière phase mesuré sur 4 échantillons est :

n° 1	$a = 4,88_2 \pm 0,002$
n° 2	$a = 4,88 \pm 0,01$
n° 3	$a = 4,88_3 \pm 0,001$
n° 4	$a = 4,88_4 \pm 0,001$

4) Recuits en tubes de silice évacués et scellés ; traitements entre 700 et 1 000°C suivis d'une trempe à l'eau (dans certains cas, la trempe a provoqué la rupture de l'enceinte de traitement).

Les résultats ici diffèrent assez souvent de cas en cas. A titre indicatif, nous résumons ceux de six traitements menés concurremment :

(1) La structure des nitrures d'uranium a été établie par RUNDLE [2] .

Nous les avons préparés par réaction entre le métal divisé, obtenu par décomposition de UH_3 , et l'azote R ou de l'ammoniac. Les résultats obtenus confirment exactement ceux des auteurs américains.

		<u>t°</u>	<u>Résultat</u>	
n°1	U _α (UO ₂ +Ca) oxydé superficielle- ment	850°	U _α + UO ₂	l'oxyde étant mieux cristal-
n°2	" " "	800°	" "	lisé qu'au dé- part
n°3	" " "	800°	U _α +UO ₂ +UX	a=4,88 ₅ ±0,005
n°4	U _α +UO _{2,04}	850°	UO ₂ +U ₂ N ₃	oxyde mieux cristallisé
n°5	" "	800°	U _α +UO ₂ +UX	UX en petite teneur a=4,88 ± 0,01
n°6	" "	800°	UO ₂ + U _α	

La qualité des scellements laisse souvent à désirer, comme le montre bien la présence du nitrure U₂N₃.

De l'ensemble on peut conclure :

1) que la phase identifiée ne provient pas de la réduction de la couche superficielle de UO₂ : si c'était le cas, elle aurait dû se retrouver à chaque fois ;

2) le paramètre de cette phase ne dépend pas des teneurs respectives en oxygène ni azote. Les meilleurs déterminations donnent

$$a = 4,88_4 \pm 0,001.$$

3) dès 350°, l'azote réagit avec le métal, comme le montre la présence de U₂N₃ aisément identifiable;

4) la couche de nitrure U₂N₃ se retrouve, comme le produit étudié, au contact du métal bien qu'elle se forme après l'oxyde.

Nous avons vérifié que le film superficiel ne protégeait le métal ni d'une oxydation ni d'une nitruration postérieure: l'arrêt de la réaction, rapide même à 2 000°C, pourrait s'expliquer par l'épuisement de l'azote disponible, qui, tout en constituant les 4/5 de toute pollution atmosphérique, ne représente qu'une masse faible devant l'oxygène apporté dans les traitements par les oxydes eux-mêmes .

Il paraît donc probable que l'espèce obtenue au-dessous de 1 000° n'est pas un protoxyde mais le mononitruure UN, et que celui-ci ne dissout pas de quantité notable d'oxygène. Nous ne pouvons rien dire de ce qui se passe aux températures plus élevées. Toutefois, la littérature ne semble pas faire de différence entre la phase rencontrée à 800° et celle que donnent les essais à 2 000°.

Enfin, il nous est également impossible de confirmer une quelconque solubilité de l'oxygène dans le monocarbure.

La réduction de UO_2 par le carbone a été effectuée à 1 200 , 1 400 et 1 800°, sous vide dynamique. La réaction donne des mélanges de UO_2 et UC identifiés aux rayons X et en teneurs variables. Quelles que soient celles-ci, et à toutes températures, le paramètre de UC a été déterminé comme

$$a = 4,950 \pm 0,001 \text{ kX}$$

La meilleure détermination donnant $4,950_4 \pm 0,0005 \text{ kX}$

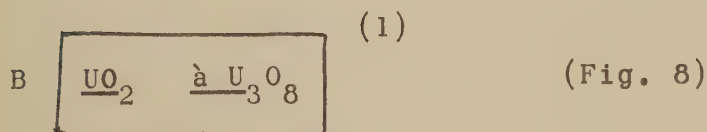
Il s'agit, dans tous les cas, de produits très bien cristallisés, on peut donc éliminer l'hypothèse d'une émission au cours du refroidissement, d'ailleurs assez rapide, du four.

Ces résultats sont en contradiction avec ceux rapportés par [16] . Mais il convient de remarquer que KATZ fait sur ce sujet une compilation non critique de rapports successifs de RUNDLE et ses collaborateurs s'échelonnant de 1942 à 1944 et qui n'avaient

jamais été destinés à la publication. Les conclusions données dans [2] sont beaucoup moins affirmatives puisque, selon les auteurs eux-mêmes, la phase identifiée comme UO n'apparaît jamais en l'absence de pollution d'azote ou de carbone. D'autre part, si la valeur la plus souvent citée pour UN est $a = 4,880$, RUNDLE [2], la seule fois où il spécifie avoir fait une mesure de précision, donne

$$a = 4,883 \pm 0,001$$

valeur qui se recoupe fort bien avec nos résultats.



La structure de UO_2 a été établie dès 1925 par GOLDSMIDT. C'est un cubique à face centrée, type fluorine. La maille élémentaire comporte 4 uranium en 000, $1/2 \ 1/2 \ 0$, $1/2 \ 0 \ 1/2$, $0 \ 1/2 \ 1/2$ et 8 oxygène en $(\pm 1/4 \ \pm 1/4 \ \pm 1/4)$

Les distances $\text{O} - \text{O} = 2,78 \text{ kX}$ et $\text{O} - \text{U} = 2,36 \text{ kX}$ sont conciliables avec des liaisons de caractère ionique, bien que ZACHARIASEN ait récemment élevé des doutes sur ce point. La densité théorique calculée sur les plus récentes déterminations de N et du rapport $\text{kX}/\text{\AA}$, est de $10,95 \pm 0,02$. Les valeurs données pour le paramètre sont assez cohérentes ([16] p.261), les plus précises étant :

(1)

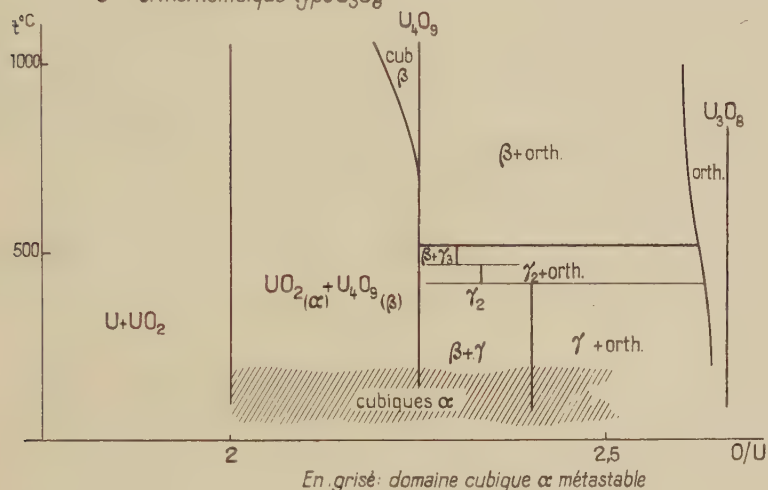
Construite comme un diagramme d'état dans un système à deux constituants et une seule variable physique (la pression partielle d'oxygène peut être négligée dans le domaine considéré), la fig 8 ne doit pas être considérée comme représentant des équilibres. Toutes les transformations observées sont obtenues par élévation de températures et les valeurs indiquées pour les températures sont celles en dessous desquelles aucun changement n'a été observé dans un temps fini.

$a = 5,4586 \pm 0,0008$	M.P. AMES
$5,4581 \pm 0,0005$	RUNDLE [2]
$5,457 \pm 0,001$	ALBERMAN

1/ $\underline{UO_n}, \underline{n < 2}$

Les indications sur l'extension du domaine UO_2 en-dessous de

- α cubique type UO_2
- β cubique type U_4O_9
- γ quadratique $c/a > 1$
- 0 orthorhombique type U_3O_8



- Fig. 8 -

la composition stoechiométrique sont tirées de mesures de paramètres. RUNDLE et ALBERMAN donnent pour UO_2 chauffé à 2 000° en présence du métal:

$$a = 5,461 \text{ kX.}$$

Les premières mesures faites sur des poudres de couleur variant du brun clair au sombre et

correspondant à des titres chimiques $UO_{2,00 \pm 0,01}$, préparées entre 400 et 900°, nous ont donné des chiffres compris entre 5,457 et 5,459. L'oxyde fritté à 1 400° sous atmosphère d'hydrogène, bien que présentant des cristallites de l'ordre de plusieurs μ au lieu de quelques dixièmes ne présente aucune différence. Un excellent test a été réalisé en préparant comme échantillons des mélanges mécaniques d'oxydes frais de provenances diverses et en étudiant la séparation des doublets $K\alpha_1 \alpha_2$ des réflexions aux grands angles. Une variation des paramètres devrait entraîner une diminution de la résolution avec une dissymétrie de chacune des composantes. Nous n'avons rien pu observer de tel.

L'exposition à l'air, qui amène une variation de couleur des oxydes frais, n'a pas d'effet immédiat sur la constante réticulaire.

Nous notons :

N°1	UO _{2.00}	réduit 400°	capillaire de pyrex scellé sous vide	a=5,459±0,001	photo chambre 360 mm "
N°2	UO _{2.00}	" 800°	capillaire de quartz scellé sous vide	a=5,458±0,001	"
N°3	"	" 650°	lamelle de micros- cope préparée à l'air (1952)	a=5,4578±0,0002 19° C (fig. 4)	spec- tro- mètre
N°4	"	" 800°	lamelle de micros- cope préparée en caisson N ₂ sec et recouverte de ver- nis (1953)	a=5,4579±0,0002 19°C	"

Le paramètre adopté $a = 5,458 \pm 0,001$ correspond à la limite inférieure de la phase UO₂ en présence de métal libre. Les températures et durées de certains traitements, qui ont dépassé 200 h à 1 000°, permettent de penser qu'il s'agit bien d'équilibre. La réduction par voie gazeuse et jusqu'à 1 400° des oxydes en présence du métal ne donne donc pas de titres inférieurs à UO_{2,00}.

Par voie solide, une condition indispensable pour une réaction entre le métal et l'oxyde est le contact aussi intime que possible entre les réactants. Cette condition est réalisée de façon optimum dans le cas d'une couche d'oxyde mince adhérente au métal.

L'oxydation à l'air et aux environs de 120° du métal massif amènent la formation d'un tel film d'oxyde. Celui-ci paraît continu au microscope et son épaisseur peut être contrôlée de façon à ce que le spectre du métal sous-jacent reste visible même aux petits angles. De cette façon, on est assuré que le faisceau X atteint les couches les couches les plus profondes dont l'épaisseur

reste de l'ordre de : $\frac{\sin \theta}{2 \mu \rho} \ll 0,5 \mu$

Le contact entre une telle couche et le substrat métallique est assez intime pour qu'il y ait orientation de l'oxyde. Faute d'un monocristal assez parfait d' U_{α} , nous n'avons pas pu définir l'épitaxie, mais celle-ci est très nette sur le métal laminé. Un plan $UO_2 \langle 110 \rangle$ tendant à se placer dans le plan de laminage, il en résulte un renforcement notable des raies 220 et 440 sur la ligne équatoriale, le rapport $\frac{220}{111}$ pouvant atteindre de 3 à 5 contre $0,6 \pm 0,1$ en l'absence d'orientation (fig. 9). Les nitrures de type $UN_{1,7}$ qui se forment dans le cas de forte contamination en azote de l'en- ceinte de recuit, présentent le même type d'orientation. La direc- tion 110 est la direction de plus grande densité en U, mais il doit y avoir de plus une relation cristallographique entre les réseaux du métal et de l'oxyde : l'orientation est beaucoup moins sensible, sinon négligeable, sur les éprouvettes non laminées.

Avant recuit, les raies très larges ne permettent pas une mesure du paramètre. Au cours du recuit, elles s'affinent (111 pas- sant de $1,2$ à $0,4^\circ$) sans qu'il y ait jamais de séparation des dou- blets $\alpha_1 \alpha_2$. Enfin, si la température de traitement dépasse $700^\circ C$, la couche d'oxyde se fissure et se détache du métal au refroidisse- ment : dans ce cas aussi, la mesure du paramètre est aléatoire. Nous donnons ci-après (p.43) le détail du dépouillement d'un spectre.

Un recuit ultérieur, poursuivi pendant 1 500 h, n'amène plus aucune évolution, ni du paramètre ni de l'état de cristallisation. Le paramètre mesuré sur des copeaux oxydés, par rapport à $UN, a=4,884$ est

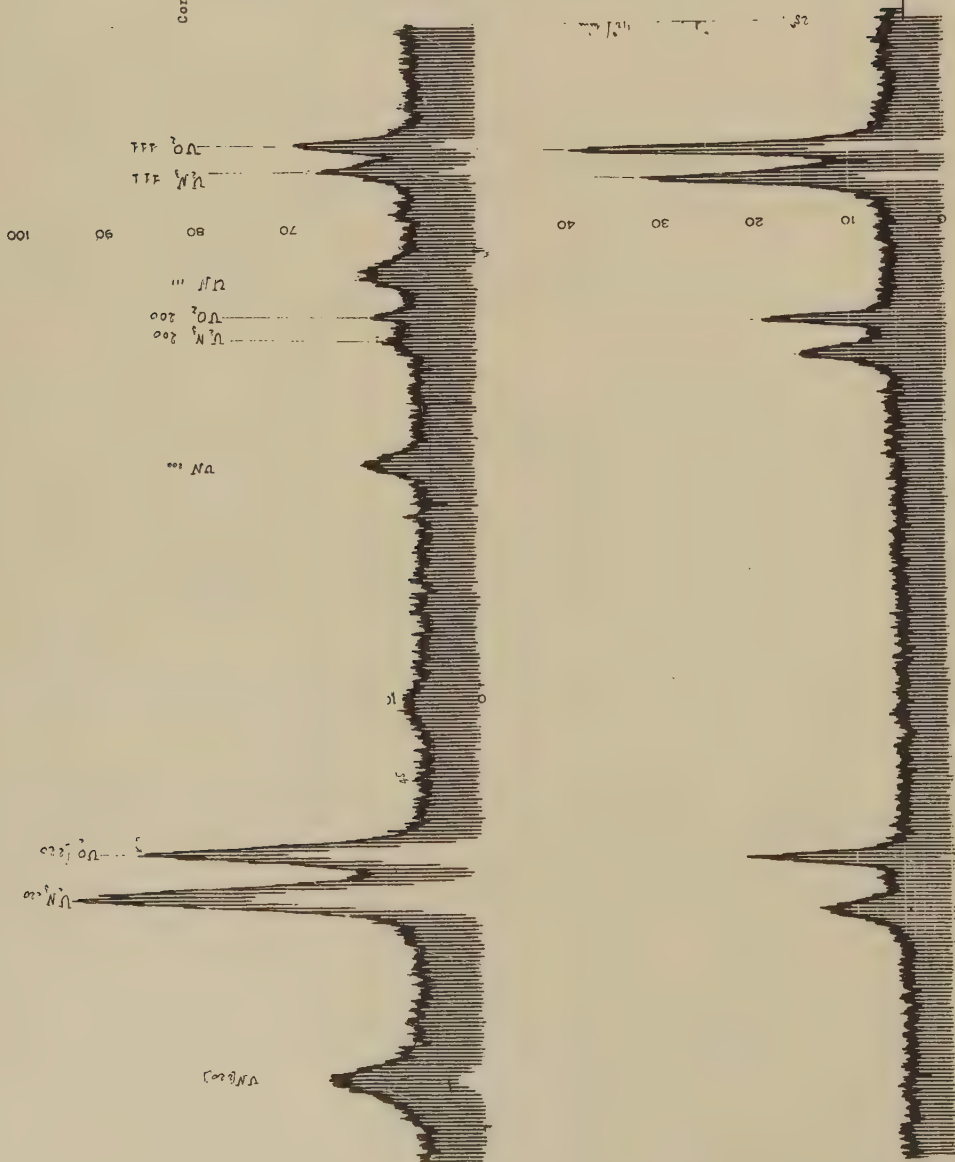
$$4,884 \cdot 1,12_0 = 5,470 \pm 0,005$$

La précision est trop faible pour que la comparaison soit instructive. Il reste cependant qu'on peut obtenir en contact du

- Fig. 9 -

Orientation de UO_2 et U_2N_3 sur le métal.
Contraction apparente de l'unité et renforcement
de l'intensité relative des raies 210 :

hkl	UO ₂		U ₂ N ₃	
	2 θ	I	2 θ	Intensité
111	orienté	28,20	10	29,15
	non orienté	28,30	10	28,90
200	orienté	32,7	3	33,4
	non orienté	32,9	3,8	33,75
220	orienté	46,85	31	48,05
	non orienté	47,1	5	48,45



métal une mince couche d'oxyde dont le paramètre cristallin est supérieur à celui de la poudre de UO_2 en coexistence. Cette couche

	h k l	2θ observé	2θ théorique	a calculé	Traitement
UO_2	333-511	$94,0 \pm 0,05$	94,11	5,466	recuit 120 h à 560°
U_{α}^{++}	223	98,95	98,98		
UO_2^{+}	440	$105,4 \pm 0,05$	105,66	5,469	$a=5,467 \pm 0,002$
U_{α}^{++}	025	110,25	110,28		
UO_2^{+}	600	115,1	115,35	5,467	
UO_2^{+}	620	$125,65 \pm 0,1$	125,95	5,467	

+ : centre de gravité ($\alpha_1 + \alpha_2$)

++ : centre de gravité α_1

+++ : avec $Cu K\alpha_1 + \alpha_2 = 1, 538 67$

superficielle donne un spectre à raies larges, qui ne s'affine pas notablement au cours du recuit. Ceci indique soit une dispersion du paramètre correspondant à un gradient de composition dans l'épaisseur, soit une déformation mécanique due aux relations épitaxiales avec le métal sous-jacent.

L'existence d'un gradient de composition indiquerait que la réaction se poursuit : ceci devrait entraîner une réduction progressive du UO_2 en poudre ($a = 5,458$) et un épaissement de la couche adhérente au métal, la pellicule formée n'arrêtant pas la diffusion gazeuse comme le montre bien la formation, à l'interface métal-oxyde, du nitrure $UN_{1,7}$ après introduction ultérieure d'azote dans l'enceinte de traitement. La seconde hypothèse nous semble donc plus plausible.

Les paramètres mesurés sur l'oxyde détaché du métal sont plus

petits ou, au plus, égaux à celui de UO_2 : mais les couches ainsi formées sont alors une centaine de fois plus épaisses que le film épitaxé.

L'observation accidentelle par ZACHARIASEN d'une phase c.f.c. de paramètre $a = 5,477$ en coexistence avec UO_2 est peut être liée au même phénomène. Mais, pour le moment, il n'est pas possible de décider avec certitude si cette dilatation est due à une déformation du réseau ou à une solubilité de l'uranium dans UO_2 , ou peut-être aux deux causes.

2/ UO_{2+n} cubiques

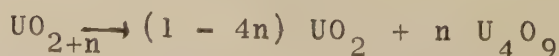
L'oxydation de UO_2 à basse température ($< 170^\circ$) suivie de recuit amène une contraction importante de la maille. Quelles que soient les déformations initiales, il est toujours possible par un traitement thermique approprié d'obtenir des produits homogènes cubiques, la largeur des raies croissant régulièrement avec l'angle de diffraction.

Les paramètres relevés suivent la loi de Végard :

$$a_n = 5,458 - 0,12 n \text{ (Å)} \quad [14]$$

le titre le plus élevé obtenu en laboratoire étant $\text{UO}_{2,40}$ avec $a = 5,410$ (fig. 10).

Toutefois, la phase homogène ainsi obtenue n'est pas stable. Pour les titres compris entre 2 et 2,25 un traitement prolongé entraîne après homogénéisation la dismutation en deux phases cubiques distinctes,



La durée du traitement dépend de la température : 12 h à

800°, une vingtaine à 700°, 3 000 h à 140°.

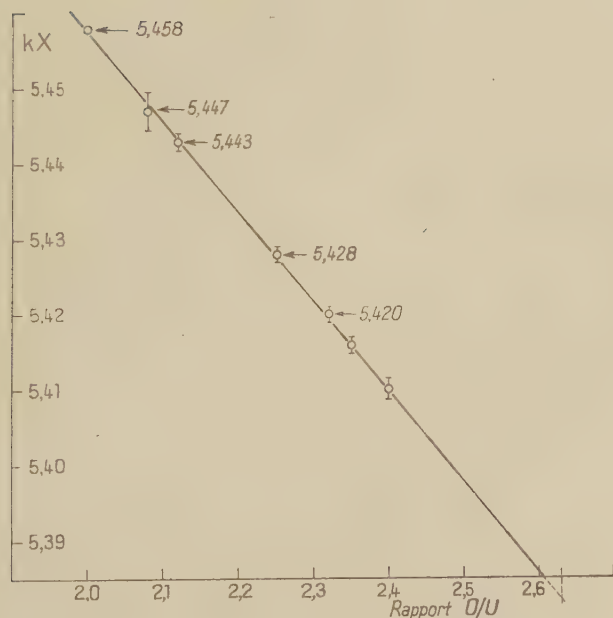
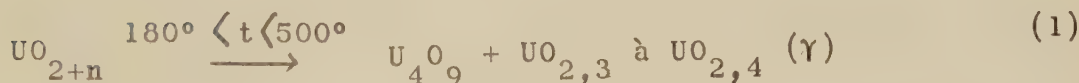
La coexistence $\text{UO}_2 + \text{U}_4\text{O}_9$ correspond certainement à l'équilibre : les deux phases sont bien cristallisées et donnent les doublements $\alpha_1 \alpha_2$ pour $\theta > 45^\circ$ (fig. 11).

Pour les titres supérieurs à 2,25, le recuit donne :



$$4x + 3y = 1$$

$$9x + 8y = 2 + n$$

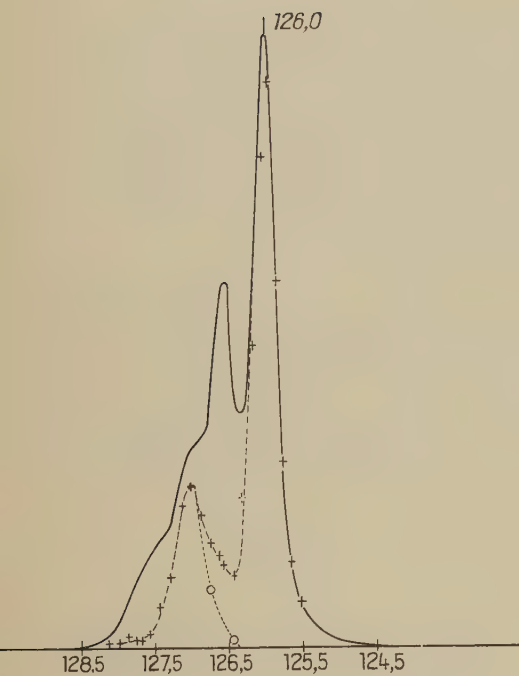


- Fig. 10 -

Paramètres en phase α

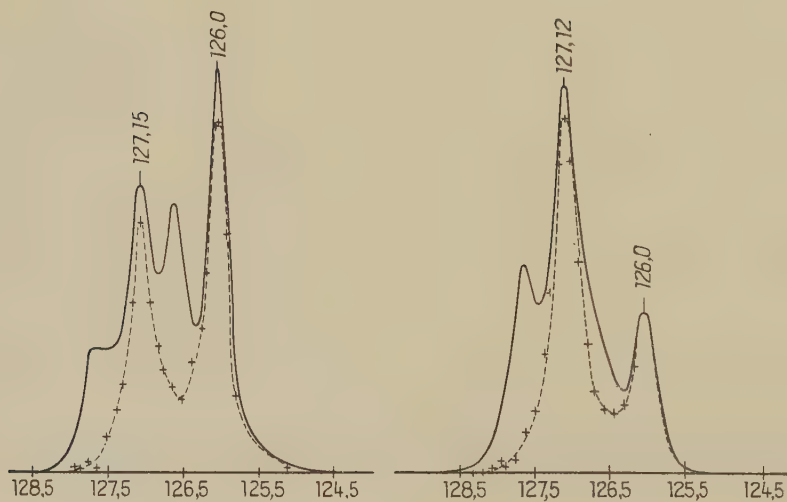
L'existence d'un oxyde cubique β a été signalée la première fois par ALBERMAN [3] qui lui avait attribué initialement la composition $\text{UO}_{2,19}$. Celle-ci ne pouvait être retenue [14], le recuit d'oxydes de titre $\text{UO}_{2,25}$ donnant une phase unique. Lorsque U_4O_9 se trouve en coexistence avec l'oxyde orthorhombique U_3O_8 , le paramètre reste constant jusqu'aux plus hautes températures étudiées (1 000 °C). Par contre, en présence de UO_2 et à des températures supérieures à 700°, on note une légère dilatation de la maille.

(1) A 160°, un recuit prolongé 4 000 h n'a amené aucune évolution détectable.



- Fig. 11 -
Profils [620]
 $\text{UO}_2(\alpha)$ et $\text{U}_4\text{O}_9(\beta)$

- a : $\text{UO}_{2,10}$

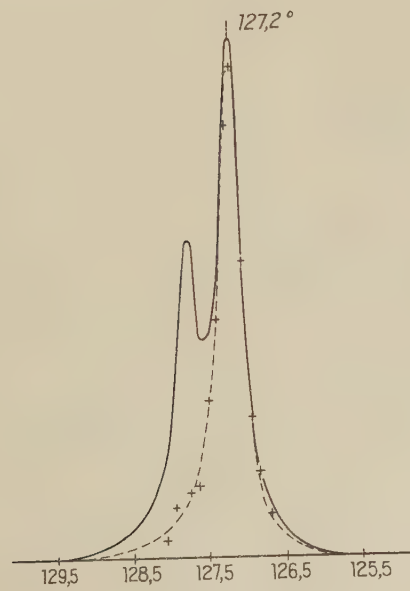


- b : $\begin{cases} \text{UO}_{2,12} \\ \text{UO}_{2,17} \end{cases}$



$$- c : \begin{cases} \text{UO}_2,00 \\ \text{UO}_2,27 \end{cases}$$

- d -



Paramètres en phase homogène U_4O_9 (β)

Titre global	$UO_{2,10}; UO_{2,13}; UO_{2,17}; UO_{2,20}$		$UO_{2,27}; UO_{2,30}; UO_{2,33}$	
Deuxième phase	$UO_{2,00}^\alpha$	titre $^\beta$ calculé	orthorhombiques	titre $^\beta$ calculé
Recuit à 300°	$5,427 \pm 0,003$		$5,427 \pm 0,002$	2,26
500°	$5,428 \pm 0,001$	2,25	$5,428 \pm 0,001$	2,25
800°	$5,430 \pm 0,001$	2,23	$5,428 \pm 0,001$	2,25
1 000°	$5,431_5 \pm 0,001$	2,21	$5,428 \pm 0,001$	2,25

Il y aurait donc apparition d'un domaine d'homogénéité s'étendant vers les bas titres et atteignant $UO_{2,21}$ à 1 000°. On peut conserver la notation β pour ces oxydes qui correspondent sans doute à la phase homogène suivie par B et M [1] jusqu'à $UO_{2,20}$ sous $2 \cdot 10^{-2}$ mm de Hg et à 1 160°, U_4O_9 restant, jusqu'à 1 400° au moins et selon les mêmes auteurs, la limite supérieure du domaine.

Il est possible qu'à température encore plus haute la solubilité entre $UO_2(\alpha)$ et $U_4O_9(\beta)$ soit complète, mais il n'en existe actuellement aucune preuve expérimentale. Nous en avons examiné deux échantillons (1) frittés sous vide poussé (10^{-3} à 10^{-4} mm Hg) à 1 400°C ; les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-dessous

Echantillon	Titre supposé	Titre déterminé par calcination à 700 °C	Phases détectées	Phase α	
				Paramètre	Titre calculé
I "Springfield"	2,13	2,04	$UO_2(\alpha) + \text{traces } \beta$	$5,456_4 \pm 0,0006$	$UO_{2,01_3} \pm 0,008$
II Mallinckrodt	2,01	2,00	$UO_2(\alpha)$	$5,457_6 \pm 0,0005$	$UO_{2,006} \pm 0,007$

(1) Fournis par obligeance du Dr FINNISTON de l'A.E.R.E. d'Harwell.

La solubilité de l'oxygène dans UO_2 est à 1 400° à la limite de détection : elle n'excède probablement pas 0,01 O/U.

Structure des cubiques UO_{2+n} (α) et U_4O_9

La structure des produits oxydés peut se déduire de celle de UO_2 . La densité est donnée par :

$$\rho = \frac{\sum M}{V}$$

M étant la masse des atomes contenus dans la maille élémentaire de volume V. On déduit :

$$\frac{d\rho}{\rho} = \frac{\Delta \sum M}{\sum M} - \frac{\Delta V}{V}$$

Pour un produit cubique

$$\frac{\Delta V}{V} = 3 \frac{da}{a}$$

Entre UO_2 et U_4O_9 , le paramètre passe de 5,458 à 5,428, ce qui donne

$$\frac{\Delta V}{V} \approx - 1,65 \cdot 10^{-2}$$

Le titre $\text{UO}_{2,25}$ peut être obtenu soit par insertion d'oxygène (U_4O_9) soit par élimination d'uranium ($\text{U}_{3,55}\text{O}_8$) ; ce qui donne :

$$\frac{\Delta \sum M}{\sum M} = \frac{16}{1080} \sim 1,5 \cdot 10^{-2} \quad \frac{d\rho}{\rho} = 3,1 \cdot 10^{-2}$$

$$\frac{\Delta \sum M}{\sum M} = - \frac{107}{1080} \sim - 10 \cdot 10^{-2} \quad \frac{d\rho}{\rho} = - 8,3 \cdot 10^{-2}$$

La mesure des densités n'est pas très précise. Pour $\text{UO}_{2,00}$ nos chiffres les plus élevés sont $10,87 \pm 0,05$ contre 10,95 théorique.

Toutefois, la densité obtenue sur les U_4O_9 les mieux cristallisés donne des valeurs entre 11,2 et 11,3, inconciliables avec l'hypothèse de la solution lacunaire en cations. Cette phase peut être très bien cristallisée, mais ne présente pas de trace de surstructure. On doit donc chercher à inclure dans la maille élémentaire un motif cristallin complet. Ceci peut être obtenu par l'adoption de positions communes aux groupes d'espaces T'_h ou O' qui transforment le réseau c.f.c. de UO_2 en une maille primitive. On aurait ainsi:

$$1 \text{ U en } 0 \ 0 \ 0$$

$$3 \text{ U en } 0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ , \ \frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2} \ , \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0$$

$$8 \ O_I \text{ en position générale } x \ x \ x \text{ avec } x + \frac{1}{4}$$

$$1 \ O_{II} \text{ en } \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}$$

Les distances interatomiques qui en résultent sont :

$$O_I - 6 \ O_I = 2,71 \text{ kX} ; \ O_{II} - 8 \ O_I = 2,35$$

$$O_I - 4 \ U = 2,35 ; \ O_{II} - 4 \ U = 2,71$$

La distance $O_I - O_{II} = 2,35 \text{ kX}$ est notablement inférieure au double rayon O^{2-} dans les composés ioniques, tout en restant supérieure au diamètre de l'atome dans la molécule d'oxygène. Le caractère des liaisons n'est certainement plus entièrement ionique, mais tous les degrés d'hybridation entre liaisons ioniques et covalentes sont depuis longtemps considérés comme possibles. D'autre part, il n'existe pas dans un cubique type fluorine d'autres positions interstitielles que les positions octaédriques $\frac{1}{2} \ 0 \ 0$ et $\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}$. La structure proposée paraît donc la seule qui puisse être envisagée. Par analogie, on peut admettre que dans les oxydes UO_{2+n} cubiques (α) l'oxygène est distribué statistiquement entre les sites disponibles, les distorsions ainsi introduites justifiant l'élargissement des raies du spectre.

3) Oxydes quadratiques (γ).

JOLIBOIS [4] étudiant par thermogravimétrie à température croissante (100 à 300 °C/h) l'oxydation de UO_2 , signale le premier un ralentissement de la prise de poids entre 200 et 250°. L'oxyde isolé au cours de ce simili palier donnait un spectre comparable à celui de UO_2 , avec quelques raies supplémentaires. GRØNVOLD [5] l'obtenant par oxydation isotherme entre 200 et 250° l'identifie comme un quadratique de paramètres $a = 5,37$, $c = 5,54$.

La thermogravimétrie à température croissante nous paraissant peu adaptée à l'étude de phénomènes lents, nous avons essayé par des traitements isothermes de préciser les conditions de préparation et le domaine de stabilité thermique de cet oxyde quadratique.

L'oxydation de UO_2 au dessus de 180° donne en quelques heures des produits de titre compris entre 2,34 et 2,38. En dessous de 220°, ces produits peuvent rester exposés à l'air sans autre variation de titre. Par contre, au dessus de 240°, la courbe de reprise de poids en fonction du temps ne présente plus qu'un point d'inflexion à tangente de plus en plus inclinée à mesure que la température augmente, le terme du traitement étant l'oxyde orthorhombique U_3O_8 .

U_4O_9 se réoxyde à l'air dès 150 °C en donnant cet oxyde quadratique γ qu'on obtient également par recuit, au dessus de 180°-200° des oxydes cubiques $\text{UO}_2 + n$, $n > 0,25$.

La mesure des paramètres n'est pas aisée : les produits obtenus ne sont pas très bien cristallisés -les doublets $\alpha_1 \alpha_2$ n'étant jamais résolus et les raies aux grands angles difficilement pointables- et rarement exempts de phases étrangères UO_2 , U_4O_9 ou U_3O_8 . Les raies aux petits angles sont cependant le plus souvent fines et aisément pointables.

Le tableau I ci-après résume les premiers résultats [14]

T A B L E A U I

Titre	Traitement	Phases denti- fiées	Paramètres		Remarques
			a	b	
$UO_{2,30}$	mélange UO_{49} et $UO_{2,35}$ recuit 48 h à 200°	$c_{\beta} + q$	$5,37 \pm 0,01$	$5,55 \pm 0,01$	
$UO_{2,33}$	UO_2 chauffé à l'air 24 h à 180°	$c + q$	$5,37 \pm 0,02$	$5,55 \pm 0,02$	
	recuit 24 h à 270°	q	$5,38 \pm 0,01$	$5,52 \pm 0,01$	légèrement re- oxydé en cours de scellement
	recuit à 540°	$c_{\beta} + o$	5,43		
$UO_{2,35}$	4 h à 240°	$c + q$	5,37	5,52	
	24 h à 460°	q + o	5,39	5,44	apparition d'or- thorhombique
	24 h à 540°	c + o	5,43		
$UO_{2,37}$	recuit 420°	q + o	5,39	5,48	
	540°	$c_{\beta} + o$	$5,425 \pm 0,00$		
$UO_{2,42}$	UO_2 chauffé 4 h à 260°	q + o	$5,38 \pm 0,01$	5,54	
	recuit à 420°	q + o	5,40	5,48	
$UO_{2,47}$	recuit à 180°	q + o	5,36	5,55	
	420°	q + o	5,39	5,47	accroissement de la teneur en or- thorhombique
	540°	$c_{\beta} + o$	5,43		
$UO_{2,48}$	UO_2 oxydé à 240°	q + o	5,37	5,54	
	recuit à 350°	q + o	5,38	5,53	
	450°	q + o	5,40	5,48	augmentation de la teneur en or- thorhombique
	500°	q + o	5,40	5,45	- id. -

c = cubique

q = quadratique

o = orthorhombique

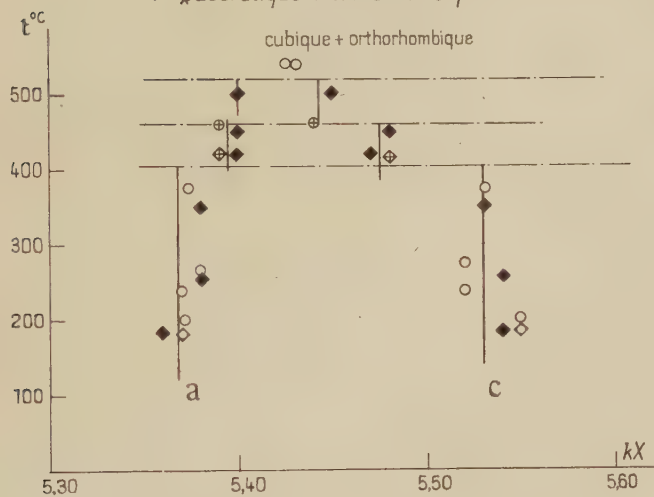
de cette étude, les mesures étant faites soit sur photographie, soit sur des enregistrements semi-lents au goniomètre. Les chiffres indiqués sont les moyennes des résultats obtenus en combinant deux à deux les réflexions $\theta < 45^\circ$.

La fig. 12 représente sous une autre forme les mêmes résultats. Elle montre

1) qu'à la même température, les paramètres du quadratique ne dépendent pas, à la précision des mesures, de la phase supplémentaire en coexistence ;

2) bien qu'il soit possible [14] de faire passer une courbe

- Quadratique + cubique
- ⊕ " avec apparition d'orthorhombique
- ◆ Quadratique + orthorhombique



- Fig. 12 -

continue par l'ensemble des points, il semble qu'il y ait des températures de transition brusque, caractérisées par une variation rapide de c/a et apparition ou augmentation en teneur de la phase orthorhombique, c'est-à-dire une diminution du titre du quadratique proprement dit ;

3) au-dessus de 520° , les quadratiques se décomposent en donnant $U_4O_9 + U_3O_8$.

Pour obtenir une précision meilleure, il nous fallait tenir compte des erreurs systématiques dues à la géométrie du spectromètre. Nous avons montré au chapitre I comment, en prenant la moyenne des valeurs obtenues pour certaines combinaisons de raies, on peut s'affranchir de ces causes d'erreurs et ainsi obtenir une précision de l'ordre de 0,4 pour mille. Les combinaisons à adopter dans le cas présent étaient $[311, 331]$ et $[113, 133]$ pour la détermination de a , $[220, 133]$ et $[311, 133]$ pour c .

Nous donnons ci-dessous le détail du spectre d'un produit recuit à 430° :

hkl	$2\theta_{\alpha_1+\alpha_2}$	$d^{(1)}$	$1/d^2 \times 100$ observé calculé	
002	32,70	2,73 ₇		
200	33,20	2,69 ₅		
022	47,25	1,918	27,183	27,092
220	47,63	1,903	27,613	27,50
113	55,72	1,645	36,954	36,898
311	56,42	1,626 ₂	37,814	37,706
133	76,25	1,245 ₅	64,463	64,394
331	76,85	1,237 ₅	65,299	65,202
204	76,08	1,2204	67,141	67,124

$$a(311-331) = 5,395 \quad c(220-133) = 5,472$$

$$a(113-133) = 5,393 \quad c(311-133) = 5,478$$

$$a = 5,394 \pm 0,002$$

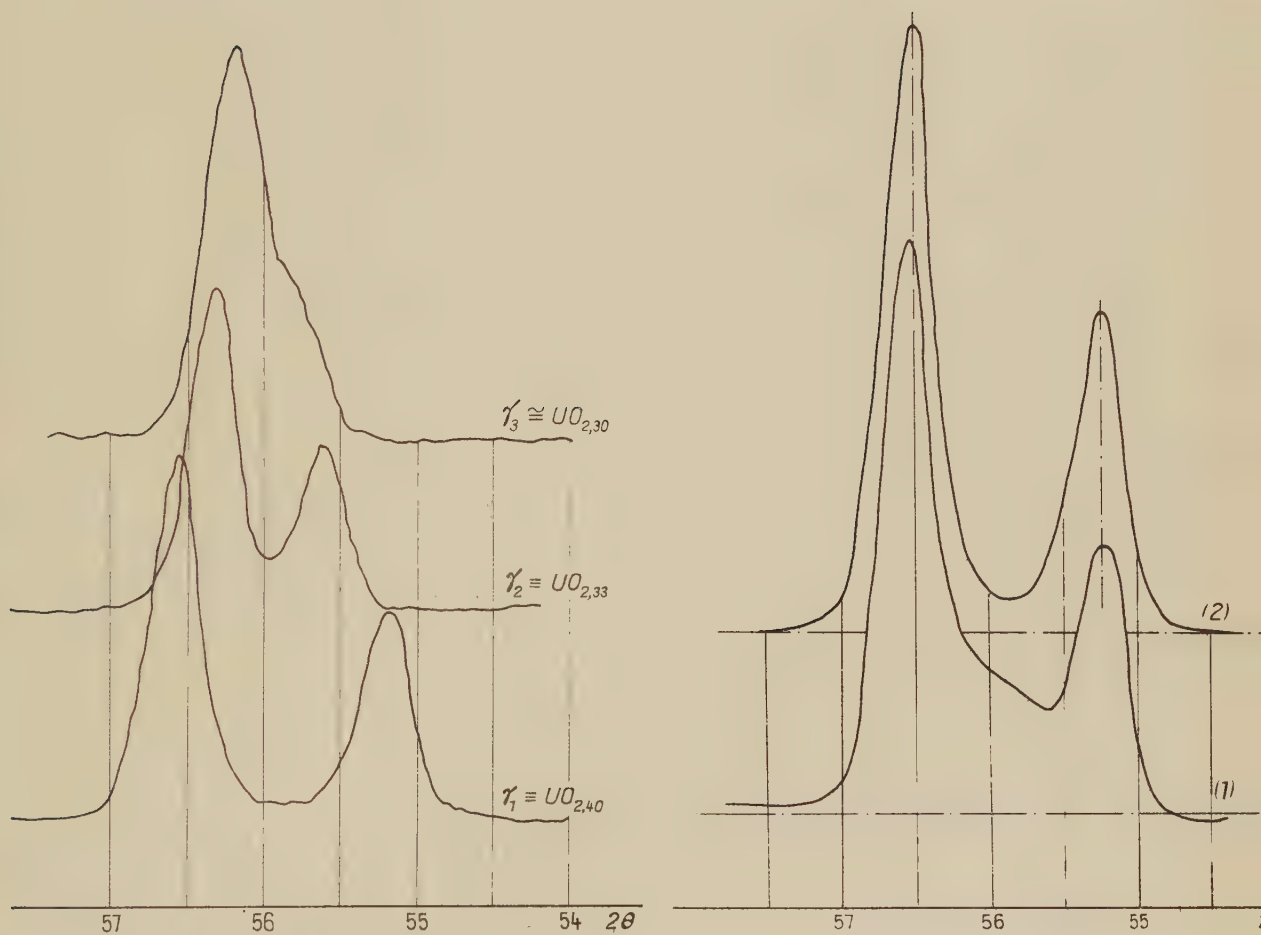
$$c = 5,475 \pm 0,003$$

$$c/a = 1,015_8$$

Les $1/d^2$ observés sont systématiquement plus élevés que les valeurs calculées, ce qui correspond à un excentrage négatif de l'échantillon. L'erreur relative diminue régulièrement aux angles croissants.

(1)

$$\text{calculé avec } \lambda = \frac{2\lambda\alpha_1 + \lambda\alpha_2}{3} \equiv 1,53867$$



(1) $\text{UO}_{2,37}$

(2) $\text{UO}_{2,40}$

- Fig. 13 -

Oxydes quadratiques
Profils [311]

Nous avons obtenu accidentellement, pour un titre 2,40, un oxyde cubique dont le recuit à 190° a donné un quadratique(γ) parfaitement exempt de phase étrangère. L'utilisant pour déterminer les paramètres de cette phase nous avons trouvé par la même méthode :

t°C	a = b	c
190	5,364 $\pm$ 0,002	5,531 $\pm$ 0,002
270	5,366 $\pm$ 0,002	5,530 $\pm$ 0,002
300	5,369 $\pm$ 0,003	5,527 $\pm$ 0,003
390	5,368 $\pm$ 0,003	5,528 $\pm$ 0,003

$$c/a = 1,031$$

Enfin, après recuit entre 460 et 520°, nous notons pour différentes compositions :

Composition globale	Phases	a	c
UO _{2,28}	q + c _{β}	5,40 ₅	5,456
UO _{2,31}	q + o	5,40 ₃	5,460

$$c/a = 1,010$$

Nous n'avons jamais pu obtenir de rapports d'axes intermédiaires entre ces trois valeurs $c/a = 1,031$, $1,015_8$ et $1,010$. En accord avec ANDERSON [17] qui a identifié ultérieurement deux de ces formes ($c/a = 1,030_4$ et $1,016_0$) nous admettons donc l'existence de trois oxydes γ_1 , γ_2 et γ_3 de titres décroissants et se transformant l'un dans l'autre à des températures approximatives de 420 et 470°.

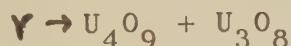
Les données expérimentales ne permettent pas actuellement de savoir s'il s'agit réellement de phases distinctes ou de trois

modes ordonnées d'une même phase homogène, d'où la dénomination proposée.

Enfin, il n'a pas été possible jusqu'ici d'obtenir la réversibilité des transformations $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2 \rightarrow \gamma_3$. Les températures indiquées ne sont certainement pas des températures d'équilibre ce qui n'implique d'ailleurs pas obligatoirement que les oxydes soient constamment métastables par rapport au mélange $U_4O_9 + U_3O_8$ [14] [17] [20]. Au contraire, les transformations :



montrent que la nucléation de la phase orthorhombique (U_3O_8) est possible dans le domaine de température 200 - 500° et que ce n'est pas son retard qui empêche la décomposition



Les 2 formes γ_1 et γ_2 au moins ont donc probablement un domaine de stabilité.

Composition et structure

γ_1 a été obtenu au moins une fois essentiellement pur avec les titres chimiques $UO_{2,40} + 0,005$. En mettant à 5 pour cent la sensibilité de détection d' U_4O_9 ou U_3O_8 , la marge d'indétermination est portée à + 0,018. La composition est donc comprise largement entre 2.38 et 2.42. Pour γ_2 , des considérations de même ordre font adopter 2.33. Enfin γ_3 (fig. 14) observé en coexistence avec U_4O_9 et U_3O_8 pour des compositions globales respectives 2.28 et 2.31 a un titre probable compris entre ces deux valeurs.

La ressemblance entre les spectres des oxydes α , β et γ

permet de penser que leurs structures doivent se déduire l'une de l'autre par des transformations simples. Dans certains cas, il a été possible de déceler des raies de surstructures qui nous avaient amené à considérer que la maille vraie devait avoir des dimensions :

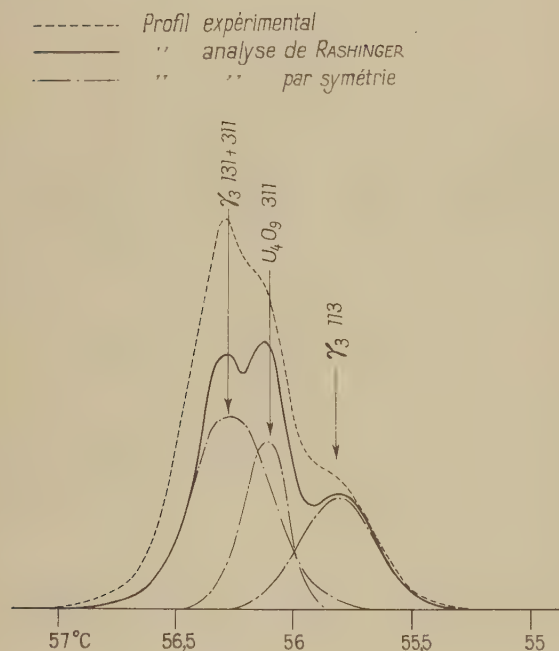
$$a' = 2a = 10,72 \text{ kX}$$

$$c' = c = 5,53 \text{ kX}$$

c'est-à-dire un volume au moins 4 fois supérieur à la maille élémentaire. ANDERSON était amené indépendamment à proposer une maille de même volume :

$$a_1' = a\sqrt{2} = 7,59 \text{ kX}$$

$$c_1' = 2c = 11,06 \text{ kX}$$



- Fig. 14 -

Les données sur la densité sont rares et ne portent que sur la forme τ_1 . De plus, la pureté des échantillons reste douteuse. GRØNVOLD [5] donne $\rho = 10,03$, ce qui l'amène à postuler une solution solide de substitution $U_1 - xO_2 + x$. De pareilles structures ne sont possibles que si les atomes substitués jouent le même rôle, comme dans les oxydes mixtes ou les alliages métalliques. Diffi-

Nous n'avons trouvé aucune évidence cristallographique justifiant le doublement de l'axe c , les seules raies de surstructure décelées étant de forme (hko) , soit 110 et 310 dans notre hypothèse, 100 et 210 dans celle d'ANDERSON. Leur nombre est de plus insuffisant pour déterminer un groupe d'espace.

cilement conciliable, de plus, avec l'existence de titres définis, cette hypothèse ne paraît pas pouvoir être retenue.

La formation directe de quadratique par oxydation de U_4O_9 nous a amené à considérer une structure basée sur le réseau de ce dernier et assurant au réseau des uraniums une symétrie quadratique. La juxtaposition de 4 mailles U_4O_9 avec élimination d'un uranium en $\frac{1}{2} \frac{1}{2} O$ correspond au groupe d'espace D_4h^1 . La formule générale des oxydes serait alors $U_{15}O_{36}(\sigma_1)$, $U_{15}O_{35}(\sigma_2)$, $U_{15}O_{34})_2 O(\sigma_3)$. Les densités mesurées par M. PERRIN au laboratoire du Professeur PRETTRE :

$$\rho_{He} = 11,4 \pm 0,1 \quad \rho_{N_2} = 11,5 \pm 0,1 \quad \rho_A = 11,6 \pm 0,1$$

sont inconciliables avec cette hypothèse. Toutefois, la variation de densité avec le gaz picnométrique est troublante. ANDERSON (communication privée) donne $\rho = 11,13$ pour une composition $UO_{2,35}$ et propose une formule générale $U_{16}O_{36+m}$, soit :

$$\begin{array}{lcl} \sigma_1 & \left\{ \begin{array}{l} U_{16}O_{39} \quad (m = 3) \quad UO_{2,44} \\ \text{ou} \\ U_{16}O_{38} \quad (m = 2) \quad UO_{2,37} \end{array} \right. \\ \sigma_2 & U_{16}O_{37} \quad (m = 1) \quad UO_{2,31_4} \\ \sigma_3 & U_{32}O_{73} \quad (m = \frac{1}{2}) \quad UO_{2,28} \end{array}$$

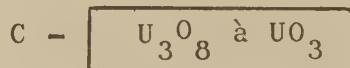
Mais les titres ainsi obtenus ne sont pas entièrement satisfaisants. La composition des volumes des mailles élémentaires montre que, par opposition à la contraction observée pour les oxydes

les quadratiques présentent un volume pratiquement constant :

$UO_2(\alpha)$	162,59	kX^3
$U_4O_9(\beta)$	160,02	"
γ_1	159,2	"
γ_2	159,3	"
γ_3	159,4	"

ce qui pourrait indiquer une modification du processus d'oxydation. En dépit du désaccord avec les mesures actuelles de densité, on ne peut pas encore exclure absolument une structure lacunaire ordonnée du réseau des uraniums.

Par insertion régulière d'oxygène ou formations de lacunes ordonnées d'uranium, il est toutefois à peu près certain que ces oxydes intermédiaires sont formés à partir de domaines β ordonnés.



1) U_3O_8

La structure de U_3O_8 a été déterminée indépendamment par GRØNVOLD[5] et ZACHARIASEN ([16] p. 271). C'est un orthorhombique et les paramètres que nous avons déterminés sont en accord satisfaisant avec les résultats de ces auteurs :

	a	b	c	
$UO_2 \cdot 2H_2O$ chauffé 40 ⁴ h à 700°	6,7023±0,0005	3,9803±0,0004	4,1385±0,0007	Columbia University
U_3O_8	6,703	3,969	4,136	GRØNVOLD
décomposition de UO_3 cristal- lisé ³ à 750°C	6,706±0,003	3,980±0,002	4,141±0,002	présent travail

La phase U_3O_8 s'étend en dessous du titre stoechiométrique. RUNDLE, par comparaison des spectres de différents mélanges $UO_2+U_3O_8$ après traitement à $1\ 000^\circ$ avec ceux de mélanges étalons, fixe la limite inférieure du domaine homogène à $UO_{2,50}$. Par contre, BILTZ et MULLER par tensimétrie trouvent $UO_{2,62}$ et GRØNVOLD $UO_{2,56}$ par réduction de U_3O_8 par H_2 à basse température.

La détermination de la composition limite peut se faire aux rayons X par la méthode de disparition de phase ou par mesures des paramètres cristallins. Nos résultats se sont avérés peu reproductibles et assez décevants. (A $1\ 000^\circ C$, les tubes de traitements en silice explosent fréquemment, sans raison bien évidente.) Le tableau ci-dessous résume les résultats que nous estimons pouvoir retenir :

Titre déduit de la composition du mélange	2,48	2,54	2,56	2,61
Titre oxydimétrique après traitement	2,51	2,55	2,57	2,60
Pourcentage de cubique après traitement à $1\ 000^\circ$	18 ± 3 pour cent	12 ± 2 pour cent	7 ± 3 pour cent	indé- tectable
Composition de la phase orthorhombique	$2,57 \pm 0.02$	$2,58 \pm 0.01$	$2,59_4 \pm 0,05$	$\ll 2,60$

Les paramètres mesurés pour différentes compositions donnent :

	Préparation	a	b	c
$U_3O_8 = UO_{2,67}$	décomposition de UO_3 cristallisé à 750°	$6,706 \pm 0,003$	$3,980 \pm 0,002$	$4,141 \pm 0,002$
$UO_{2,60}$	décomposition de UO_3 amorphe à 600° , dans N_2	$6,72 \pm 0,01$	$3,97 \pm 0,01$	4,14
$UO_{2,58}$	UO_2 oxydé à 280° puis recuit à 330°	$6,74 \pm 0,01$	$3,96 \pm 0,01$	4,14
$UO_{2,48}$	mélange $UO_2 + U_3O_8$	$6,702 \pm 0,005$	$3,980 \pm 0,005$	$4,140 \pm 0,002$
	recuit 3 jours à 900°	$6,729 \pm 0,003$	$3,970 \pm 0,002$	$4,142 \pm 0,002$

La variation des constantes réticulaires, à la limite de la précision pour l'ensemble du domaine, est nulle à partir de $2,60$. C'est donc très près de ce titre qu'il convient d'arrêter le domaine homogène de la phase.

Discussions des résultats antérieurs.

L'échec de la méthode de disparition de phase s'explique partiellement par la texture même des oxydes étudiés. En métallurgie, où cette méthode a été appliquée avec succès et précision, les domaines de chaque phase sont constitués de grains de plusieurs μ : la teneur de la phase dont on cherche à observer la disparition

devient négligeable avant que la taille des cristallites soit assez petite pour provoquer un élargissement des raies de diffraction.

Par contre, les oxydes de type UO_2 ne dépassent pas en général quelques $0,1 \mu$: l'oxydation produit, en même temps qu'une diminution d'intensité, un étalement des raies. Une autre cause d'erreur en présence provient de ce que les compositions limites des deux phases cubique et orthorhombique varient simultanément (fig. 8). Si c est le titre global du mélange, n et x les compositions respectives des phases cubique et orthorhombique après traitement, m le pourcentage de phase cubique, on a :

$$c = m n + (1 - m) x \quad x = \frac{c - m n}{1 - m}$$

L'oxydation de UO_2 à U_4O_9 est une réaction de diffusion lente, tandis que la formation des orthorhombiques est une réaction d'interface rapide. Il est donc possible que le coeur des grains de UO_2 ait conservé son titre initial alors que les couches externes sont déjà transformées en orthorhombique. Si on appelle x_1 et x_2 les titres obtenus en donnant à n les valeurs respectives 2,25 (U_4O_9) et 2,0 (UO_2) on a :

$$\frac{x_1}{x_2} = 1 - \frac{0,25m}{c - 2m}$$

Pour $c = 2,51$ et $m = 0,18$ (cf supra), on aurait ainsi

$$\frac{x_1}{x_2} = 1 - \frac{0,45}{2,15} = 0,98 \quad \text{et}$$

$$x_2 = \frac{2,57}{0,98} = 2,61$$

L'erreur de ce fait est donc loin d'être négligeable et, malheureusement, aux faibles teneurs en phase cubique, il est à peu près impossible de différencier UO_2 et U_4O_9 par leurs paramètres

Or, RUNDLE [2] utilise $n = 2,3$, limite de la phase cubique qui, obtenue à basse température par GRØNVOLD, ne correspond certainement pas à ses conditions expérimentales (1 000°C). Ceci joint à l'incertitude sur la composition globale initiale explique donc aisément la valeur très basse proposée pour la limite inférieure de la phase orthorhombique.

Enfin, il n'est pas prouvé que la réduction de U_3O_8 par H_2 (1) même à 350°C, ne donne pas de petites quantités d'un UO_2 ou U_4O_9 trop divisé pour être détectable aux rayons X. U_3O_8 obtenu à partir d'oxalate d'uranyle peut être réduit jusqu'au dioxyde à partir de 300°. Cet U_3O_8 est caractérisé par la faible dimension des cristallites, de l'ordre de 150 à 200 Å : même si la taille moyenne des oxydes utilisés par GRØNVOLD est largement supérieure à ce chiffre, la distribution des cristallites peut comporter un certain pourcentage de cet ordre de grandeur.

De tels effets ont beaucoup moins d'importance sur les résultats tensimétriques. Comme la décomposition de UO_3 sous atmosphère d'azote vers 500° aboutit également à des compositions de l'ordre de $UO_{2,60}$, une limite de 2,60 à 2,62 en accord avec les résultats de BILTZ et MULLER paraît la plus vraisemblable.

2) Oxydes intermédiaires - U_6O_{17} (2.83) et $UO_{2,9}$

L'enregistrement thermogravimétrique de la décomposition d' UO_3 amorphe met en évidence l'existence d'un palier s'étendant de 530 à 620° dans l'air, 570 à 670° sous 75 cm d'oxygène, pour une composition voisine de $UO_{2,9}$ [18]. Sous atmosphère d'azote, le palier se transforme en un simple point d'inflexion à 510°. Les titres déterminés sur enregistrement à la thermobalance Chevenard sont imprécis. L'oxydimétrie confirme toutefois l'identité des com-

(1)

méthode utilisée par GRØNVOLD

positions sur l'ensemble du palier. Les titres ainsi obtenus se placent entre $UO_{2,84}$ et $UO_{2,92}$, les valeurs croissant en général avec la pression d'oxygène. DOMINE-BERGES [18] a étudié qualitativement la variation de structure le long du palier. Initialement, le spectre obtenu est toujours celui d'un hexagonal $a = b = 3,945$ $c = 4,16$, ce qui, indexé en système orthohexagonal, donne

$$a = 6,84 \quad b = 3,945 \quad c = 4,159 \pm 0,002$$

Nous avons obtenu ainsi un oxyde de composition $UO_{2,84}$ bien cristallisé. La composition rationnelle la plus proche est U_6O_{17} , formule qui avait déjà été envisagée par KATZ. Le tableau II (p.) donne les distances réticulaires comparées de U_3O_8 et U_6O_{17} , l'indexage des raies dans les deux systèmes et le rapport d'intensité des doublets issus d'une même raie hexagonale.

Pour des compositions légèrement supérieures, 2,88, 2,92 le recuit provoque une évolution rapide. Les raies autres que (0 0 l) s'élargissent progressivement pour finalement donner des doublets nets, dont l'intensité est inversée par rapport à U_3O_8 . Il s'agit donc de pseudo-hexagonaux mais obtenus par dilatation de l'axe a alors que dans le cas d' U_3O_8 il y a contraction de cet axe (fig. 15):

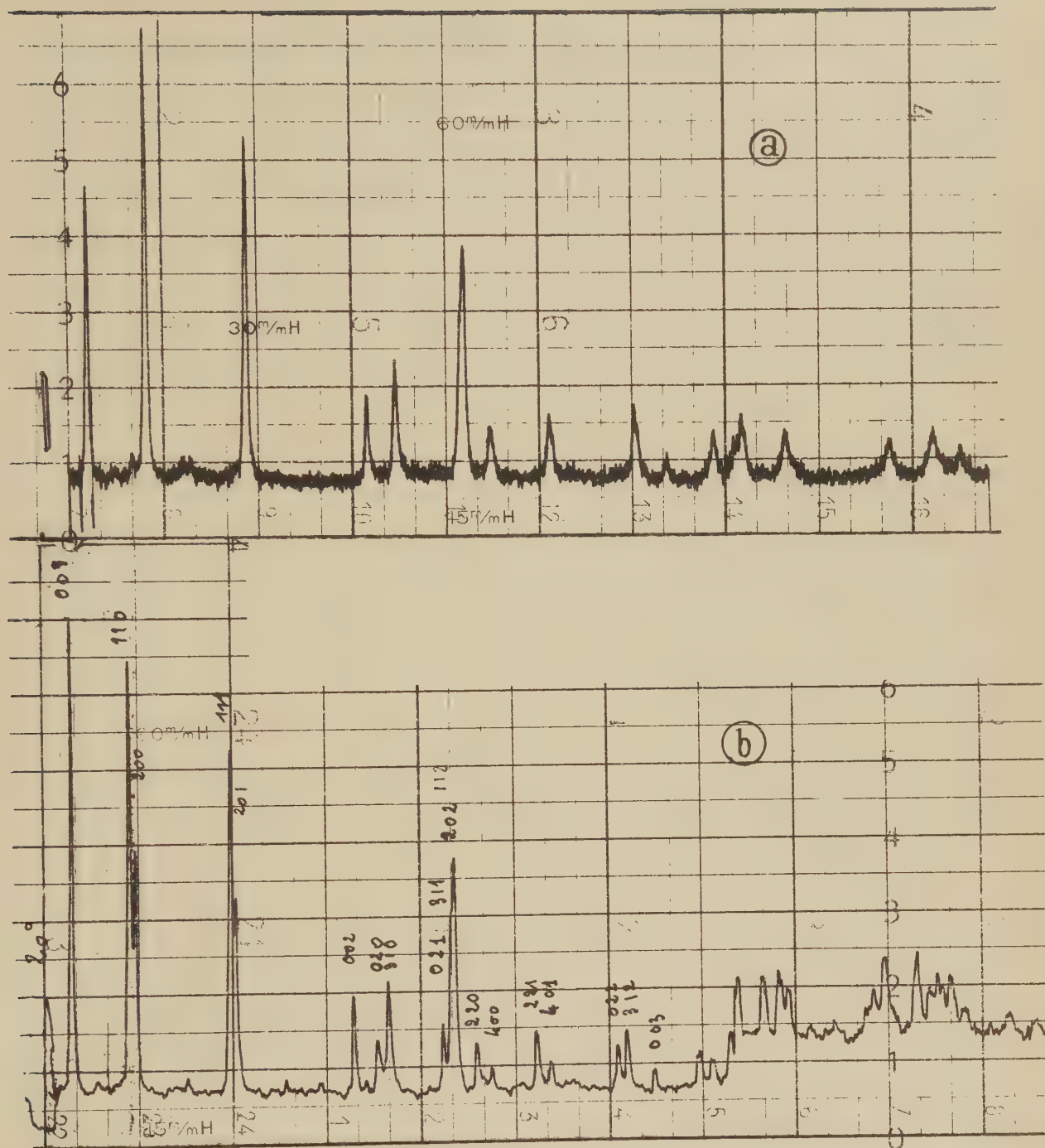
	a	b	c	a/b $\sqrt{3}$
2,60	6,729	3,970	4,142	0,975
2,67	6,706	3,980	4,141	0,973
2,84	6,84	3,945	4,159	1,00
2,88	6,88	$3,93 \pm 0,01$	4,16	1,02
2,90	$6,90 \pm 0,02$	$3,91 \pm 0,01$	4,16	1,025
2,96 ⁽¹⁾	$6,90 \pm 0,02$	$3,91 \pm 0,02$	$4,15 \pm 0,02$	1,03

(1)

SHERMAN FRIED et N. DAVIDSON [8]

TABLEAU II

U_6O_{17}		U_3O_8		
	H K L (hexagonal)	h k l (orthorhombique)		
4.159	0 0 . 1	0 0 1		4,14
3.419	1 0 . 1	1 1 0	2	3,42
		2 0 0	1	3,35
2.643	1 0 . 1	1 1 1	2	2,63
		2 0 1	1	2,61
2.079	0 0 2	0 0 2		2,068
1.975	1 1 . 0	0 2 0	1	1,985
		3 1 0	2	1,952
1.708	2 0 . 0	2 2 0	2	1,71
		4 0 0	1	1,675
1.583	2 0 . 1	2 2 1	2	1,58
		4 0 1	1	1,43
1.415	1 1 . 2	0 2 2	1	1,432
		3 1 2	2	1,419
1.321	2 0 . 2	2 2 2	2	1,315
		4 0 2	1	1,302
1.293	1 2 . 0	1 3 0		1,302
		4 2 0,510		1,282
1.280	1 0 . 3	1 1 3		1,279
		2 0 3		1,275
1.232	1 2 1	1 3 1		1,2375
		4 2 1,511		1,216



-Fig.15-

Domaine $U_3O_8 - UO_3$

a) $UO_{2,84}$ réseau hexagonal ($a = b\sqrt{3}$)

b) U_3O_8 " orthorhombique pseudo hexagonal
($a < b\sqrt{3}$)

La variation de structure implique un changement de titre de la phase identifiée. Le fait que le titre global reste constant suggère le mécanisme suivant. La décomposition d' UO_3 donne immédiatement U_6O_{17} . Mais la suppression locale d'oxygène facilite le vieillissement d' UO_3 amorphe en une autre forme allotropique, soluble, elle, dans U_6O_{17} . C'est ce passage en solution qui donne ensuite les oxydes mixtes type $a > b \sqrt{3}$. Le terme limite de cette série du côté de UO_3 est encore inconnu. Toutefois, le sens de la variation entre U_3O_8 et U_6O_{17} exclut que ce soit la forme hexagonale UO_3 dont la structure a été donnée par ZACHARIASEN [6].

L'identité des paramètres [6] et des températures de décomposition, 670° sous 75 cm de O_2 , (8) entre UO_3^α et U_6O_{17} paraît bien indiquer l'identité des composés. ANDERSON ([16], page 258) à partir de considérations théoriques arrivait également à la conclusion que la composition idéale UO_3 comme terme d'une série de structure type U_3O_8 n'existe pas.

La structure de U_6O_{17} peut se déduire de celle proposée par ZACHARIASEN par élimination d'un oxygène dans une maille 6 fois plus grande :

$$a = b = 6,84 \quad c = 8,32 \text{ kX}$$

Une semblable maille a déjà été postulée pour U_3O_8 ([16], p. 271).

Enfin, pour des pressions d'oxygène allant jusqu'à 75 cm Hg et des températures jusqu'à 700° , nous n'avons noté aucune miscibilité entre U_3O_8 et U_6O_{17} . Les densités théoriques respectives sont 8,39 et 8,2 g/cm³. Qu'il y ait mélanges mécaniques ou solutions solides, volumes molaires ni densité ne peuvent accuser dans ce domaine qu'une variation continue. Ce fait expérimental ([16], p. 256) a été interprété comme une indication de continuité dans le domaine. On voit que la similitude des structures enlève toute valeur à l'argument.

3/UO₃ cristallisé

Nous ne pouvons que confirmer les résultats antérieurs sur les propriétés des UO₃ amorphes préparés par décomposition d'UO₄.2H₂O. Nous avons constaté cependant qu'ainsi préparé, le trioxyde est susceptible de conserver de l'eau jusqu'à haute température ; certains échantillons conservent jusqu'à 350° sous vide l'équivalent de 1/6 H₂O par molécule. Leur spectre X ne comporte aucune trace de diffusion cohérente (halos).

Comme la contribution de l'oxygène peut être négligée, on en conclut qu'il n'y a pas d'ordre, même à courte distance, dans l'arrangement des atomes d'uranium. L'eau résiduelle en quantité insuffisante pour assurer l'existence d'un édifice plus ou moins régulier suffit peut être à empêcher les contacts entre plus proches voisins. Le vieillissement thermique à température progressivement croissante de ces UO₃ orange fournit des produits allant jusqu'au rouge brique. Le traitement de ces oxydes entre 550 et 620°C en tubes scellés à l'air nous a fourni deux variétés cristallines correspondant à mieux que 0,02 O/U près à la composition théorique UO₃⁽¹⁾.

L'une de ces espèces (I) obtenue surtout aux plus hautes températures, de couleur jaune franc, est sans doute analogue à l'oxyde dit de MALLINCKRODT ([16], p. 276). C'est la seule que nous ayons pu obtenir à l'état pur. Son spectre X peut s'interpréter dans une maille orthorhombique de paramètres :

$$a = 12,98$$

$$b = 10,70$$

$$c = 7,49 \text{ kX}$$

(1) Les traitements se sont parfois soldés par de violentes explosions au cours du refroidissement. Une condition nécessaire au succès paraît l'élimination préalable de toute eau adsorbée ou liée chimiquement à l'oxyde amorphe de départ.

TABLEAU III
UO₃ cristallisé jaune

2 θ	d	hkl	$1/d^2 \cdot 10^2$ calc.	$1/d^2 \cdot 10^2$ obs.
13°36'	6,48	200	2,38	2,38
17°45'	4,96	120	4,06	4,06
20°16'	4,36	021	5,26	5,27
25°43'	3,44	130	8,44	8,46
27°26'	3,24	202	9,52	9,51
		400		
29°15'	3,05	321	10,63	10,7
		022		
29°26'	3,01	122	11,2	11,1
32°06'	2,78 ₅	420	12,98	12,9 ₀
32°35'	2,74	312	13,36	13,3 ₃
34°04'	2,62 ₅	140	14,54	14,46
37°36'	2,38 ₅	113	17,52	17,56
41°0	2,19	341	21,0	20,9
42°50'	2,10 ₅	150	22,4	22,5
44°54'	2,01	620	24,9	24,85

La densité picnométrique $7,15 \pm 0,1$ correspond à 16 UO₃ par maille. La complexité du spectre est telle que nous n'avons pu déterminer le groupe d'espace correspondant.

Les températures de dissociation sont : 740° sous 75 cm d'O₂, 700 sous 15 cm et 610° en atmosphère d'azote commercial à 1 pour cent d'oxygène. La décomposition donne directement U₃O₈, ce qui est parfaitement normal, les solutions solides intermédiaires se décomposant dans les mêmes conditions à 670, 620 et 530°. La chaleur de décomposition en U₃O₈ calculée à partir de ces données est très approximativement + 13 kcal indiqué contre 6 kcal pour un UO₃ de nature non déterminée [16, p.295]. La réduction par H₂ à température régulièrement croissante (75 °C/h) aboutit à 550° au titre UO_{2.00} sans présenter d'accident correspondant à aucun état

intermédiaire.

L'autre variété, rouge brique, (II) obtenue toujours en mélange avec (I) ou U_3O_8 se décompose à 630° dans l'air. Sa maille paraît encore plus grande que celle de l'oxyde jaune, mais nous n'avons pas pu déterminer à quel réseau elle appartient.

Nous n'avons pas porté nos recherches au-delà de cette composition.

CONCLUSIONS

1) Entre U et UO_2 , nous sommes incapables de confirmer la formation d'un protoxyde UO , les spectres attribués à cette phase étant probablement dus à la formation de mononitruure UN ($a = 4,884$). Jusqu'à $1\ 000^\circ$, le paramètre de la phase UO_2 n'excède jamais la valeur $a = 5,458$ qui correspond au composé stoechiométrique, sauf dans des films très minces sur le métal ($a = 5,467$) la dilatation pouvant dans ce cas être attribuée à un phénomène d'épitaxie aussi bien qu'à une solubilité de l'uranium dans UO_2 .

2) Entre UO_2 et U_3O_8 ,

en sus de UO_2 $a = 5,458$ on note :

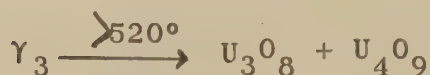
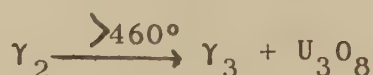
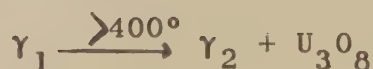
U_4O_9 (phase β) $a = 5,428$, composé interstitiel d'oxygène avec un faible domaine d'homogénéité vers les compositions inférieures atteignant $UO_{2,21}$ à $1\ 000^\circ$

3 oxydes quadratiques α_1 $UO_{2,40}$ $c/a = 1,031$

α_2 $UO_{2,33}$ $c/a = 1,016$

α_3 $UO_{2,3}$ $c/a = 1,010$

formés à partir de domaines de structure β et dont la filiation thermique s'établit :



3) La limite inférieure du domaine d'homogénéité de U_3O_8 est probablement comprise entre 2,60 et 2,62. Pour la composition 2,67, les paramètres de la phase orthorhombique sont :

$$a = 6,708$$

$$b = 3,980$$

$$c = 4,141 \text{ kX}$$

$$\text{soit } a < b \sqrt{3}$$

Cette structure l'apparente à l'oxyde hexagonal U_6O_{17} obtenu par décomposition de UO_3 amorphe :

$$a = 6,85$$

$$b = 3,945$$

$$c = 4,159 \text{ k X}$$

$$a = b \sqrt{3}$$

et les solutions solides $2,84 < n < 2,96$

$$a = 6,90$$

$$b = 3,92$$

$$c = 4,16$$

$$a > b \sqrt{3}$$

4) L' $\text{UO}_3\alpha$ hexagonal dont la structure a été donnée par ZACHARIASEN, est probablement identique à U_6O_{17} . Nous avons préparé deux espèces distinctes d' UO_3 cristallisé, dont l'une, jaune franc, est un orthorhombique

$$a = 12,98$$

$$b = 10,70$$

$$c = 7,49$$

de densité $7,15 \text{ g/cm}^3$ et très stable, sa chaleur de formation à partir de U_3O_8 étant - 13 kcal.

- C H A P I T R E I I I -

CINETIQUE D'OXYDATION DE UO_2 A BASSE TEMPERATURE.

Il était reconnu que UO_2 peut s'oxyder à basse température jusqu'à $UO_{2,3}$ ou $UO_{2,40}$. Après GRØNVOLD [5], nous avons constaté [14] l'existence dans ce domaine d'une suite continue de solutions solides conservant la symétrie cubique avec contraction régulière de la maille. Or, il semblait découler des résultats d'ALBERMAN et ANDERSON [3] que ces états intermédiaires n'intervenaient pas dans la cinétique d'oxydation à basse température. Nos premiers résultats [20], bien que différant sensiblement de ceux des auteurs anglais⁽¹⁾, nous amenaient à attribuer à la réaction un caractère diphasique. C'est cette apparente anomalie que nous nous efforcerons d'élucider ici.

Ce chapitre comportera une partie descriptive suivie d'une discussion, dans laquelle nous essayerons d'établir un modèle de réaction tenant compte des différents aspects expérimentaux.

A - ETUDE EXPERIMENTALE -

Dans une réaction gaz solide, la texture du solide peut avoir une influence non négligeable sur la cinétique de réaction. Il est donc désirable que la méthode de préparation fournisse des produits assez comparables et aussi bien définis que possible.

Notre produit de départ est obtenu par calcination de UO_3

(1)

Bien qu'à l'heure actuelle les points de vue se soient considérablement rapprochés, nous ne ferons état ici que de la première étude d'ALBERMAN et ANDERSON [3], les résultats ultérieurs de ces auteurs n'ayant pas encore été publiés.

amorphe entre 650° et 700°, puis réduction entre 800° et 1 000° en enceinte scellée par des copeaux d'uranium métal. On obtient ainsi une poudre brun clair qui est conservée à l'abri de l'air jusqu'au moment de son utilisation pour éliminer les phénomènes d'absorption d'eau et d'oxygène signalés au chapitre I et étudiés plus en détail par ROBERTS [24] et ANDERSON [3].

Cette poudre fine est constituée de cristallites de 1 500 à 3 000 Å, dimension déterminée à partir de la largeur des raies Debye-Sherrer. Sa densité mesurée au picnomètre ou à l'hélium est très proche de la valeur théorique, soit $10,85 \pm 0,05$ contre $10,96 \pm 0,02$. Il n'y a donc pratiquement pas de microporosité. Les surfaces actives mesurées à l'azote varient de 1,2 à 1,6 m²/g, valeur très élevée pour un produit aussi dense.

Si on assimile surfaces actives et surfaces libres, on aboutit, dans l'hypothèse de particules cubiques de dimensions uniformes, à :

$$S = \frac{6}{L \cdot \rho}$$

S = surface libre

L = arête des cubes élémentaires

Les valeurs mesurées correspondent à $L \simeq 4\,000\text{ Å}$. Chaque particule peut être pratiquement considérée comme formée d'un cristal unique.

L'atténuation du faisceau X à travers un grain de cette dimension est faible.

On a en effet :

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu \rho x}$$

$$\mu = 350$$

$$\rho = 11$$

$$x = 0,4 \cdot 10^{-4} \text{ cgs}$$

donc

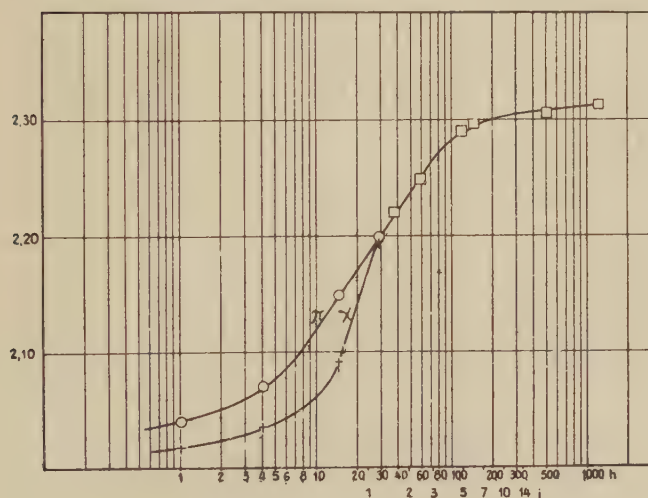
$$\frac{I}{I_0} = e^{-0,15} \simeq 0,85$$

On se trouve donc ainsi dans d'excellentes conditions pour étudier le phénomène élémentaire d'oxydation.

1) Oxydation à l'air

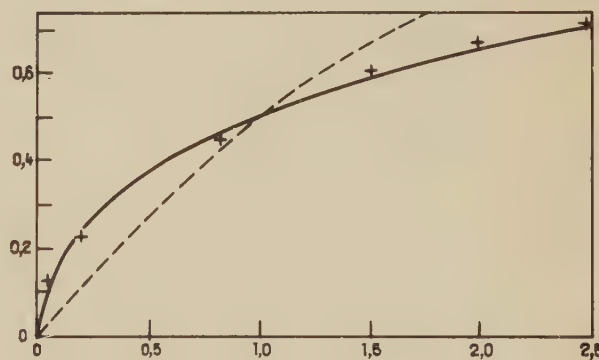
Les traitements portant sur des prises d'une dizaine de grammes dans des nacelles de silice d'environ 20 cm² ont été réalisés dans des étuves thermostatées et de volume suffisant pour qu'il n'y ait pas à craindre un appauvrissement en oxygène. Le contact entre le gaz et la poudre non tassée s'établit très vite, de sorte qu'il n'y a pas de différence détectable entre la surface et le fond ou les bords des nacelles.

L'oxydation est suivie par reprise de poids, les deux variables expérimentales étant le temps et la température. En dessous de 100°, l'oxydation est trop lente pour pouvoir être suivie avec



- Fig. 16 a -

Oxydation de UO_2 à l'air.
Echelle logarithmique.



- Fig. 16 b -

Oxydation de UO_2 à l'air. Comparaison avec la loi théorique de diffusion homogène.

profit. Au dessus de 180°, elle se termine en quelques heures par la formation d'oxydes quadratiques σ ($\text{UO}_{2,35}$ à $\text{UO}_{2,40}$). Mais les interruptions de traitement nécessaires à l'exécution des pesées entraînent de sérieuses perturbations dans la cinétique. Entre 120°

et 175° les phénomènes sont identiques, la vitesse d'oxydation seule changeant. Nous nous sommes plus particulièrement attaché à l'étude des produits issus de la cinétique à 120°.

Le titre limite, atteint au bout de 1 500 h, est compris entre 2,34 et 2,35. La reprise de poids a une allure parabolique (fig. 16 b) et la courbe en temps réduit coïncide avec celle établie par ALBERMAN [3], ce qui souligne bien l'identité des réactions étudiées. La figure 16 a représente, sur une échelle logarithmique, les reprises de poids (titres pondéraux π) et titres chimiques (χ) déterminés par oxydimétrie. Durant les premiers stades et jusqu'à une reprise de 0,2 O/U environ, χ reste inférieur à π (cf. tableau IV).

Mais lorsque les produits correspondants sont soumis au recuit en tube évacué et scellé, χ rejoint π . La différence peut donc être attribuée à une fixation d'oxygène sous une forme partiellement indécélable à l'oxydimétrie, c'est-à-dire différente de O^{2-} . Il s'agit très probablement d'un état activé dont la durée de vie dépendant de la température se trouve de plusieurs heures dans nos conditions expérimentales.

Nous avons étudié également le comportement d'un oxyde de titre chimique $UO_{2,10}$. Préparé en 1948 par réduction de UO_3 par H_2 , il avait été depuis conservé en flacon non hermétiquement bouché. Son titre évoluant au cours du temps était 2,08 en janvier 1951 pour atteindre la valeur indiquée en janvier 1952. Il ne variait pas au cours du recuit, tandis que le paramètre passait de 5,457 à 5,445. Le titre limite d'oxydation atteint a été 2,4.

Pour cet $UO_{2,10}$ (tableau V) comme pour UO_2 , le titre oxydimétrique reste inférieur au titre pondéral jusqu'à reprise de 0,2 O/U, les deux valeurs devenant identiques après recuit. La figure 17 montre la similitude de ce comportement.

TABEAU IV

Oxydation de UO_2 à l'air à 120° .—

Réflexion 620. Rayonnement $\text{CuK}\alpha_1$. Position, en 2θ , des premiers maxima et des centres de gravité, et largeur des raies.

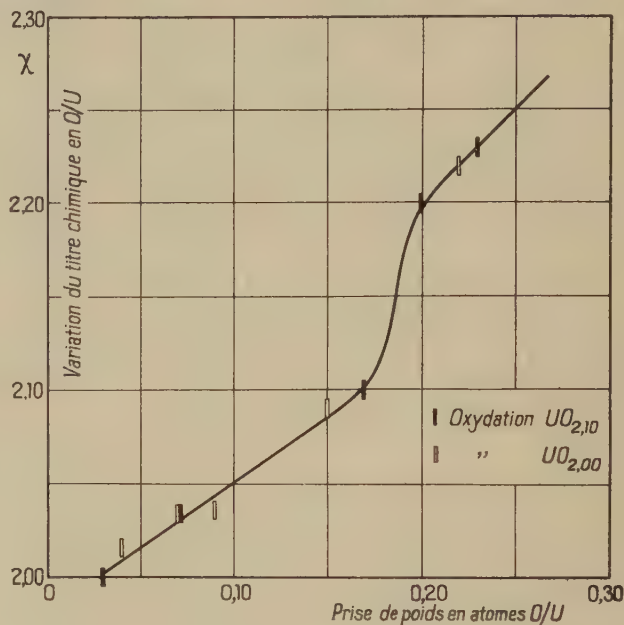
N°	Durée d'oxydation (heures)	TITRE		Réflexion 620 (1) 1er maximum	Largeur ⁽²⁾
		pondéral π	chimique χ		
1	0 (Produit de départ)		$2,000 \pm 0,003$	$126,0^\circ$	$0,28_5$
2	1	2,04	$2,01_6$	$126,0^\circ$	0,30
3	4	2,07	$2,03_4$	$126,0^\circ$	0,31
4	7	2,09	$2,03_5$	$126,0^\circ$	0,33
5	15	2,15	2,09	$126,1^\circ$	0,38
6	28	2,20	$2,19_7$	$126,1^\circ$	-
7	36	2,22	2,22	$126,1^\circ$	0,50
8	58	$2,24_8$	$2,24_7$	$126,2^\circ$	0,55
9	98	2,29	2,29	$126,4^\circ$	-

(1) Le léger déplacement de (620) UO_2 s'explique par l'interférence partielle avec les réflexions voisines dont l'importance croît avec le degré d'oxydation. Pour le dernier titre (2,29), la largeur de la raie est telle que son sommet n'est plus pointable qu'avec une grande incertitude. Le déplacement de la raie peut être attribué encore à l'effet du recuit provoqué par le maintien à 120° (1, et cf. infra).

(2) Les réflexions individuelles peuvent être assimilées à des gaussiennes ; σ étant la caractéristique de celle de $\text{K}\alpha_1$ (ou de $\text{K}\alpha_2$) soit sa demi-largeur à 60,3 pour cent de sa hauteur, et d la distance angulaire séparant les réflexions α_1 et α_2 , nous prenons σ/d comme mesure de la largeur de la raie. Le dédoublement $\alpha_1 - \alpha_2$ disparaît pour $\sigma/d > 0,4$. Les largeurs varient avec la cristallinité du produit de départ.

2) Etude aux rayons X -

L'examen comporte une exploration rapide de la région $10^\circ < \theta < 20^\circ$ qui permet de s'assurer de l'absence de phases quadratiques ou orthorhombiques, suivie de l'étude détaillée des profils d'une ou plusieurs réflexions et d'une mesure des paramètres cristallins. Nous avons choisi en particulier l'étude du profil de la réflexion 620, $63^\circ < \theta < 65^\circ$, suffisamment intense pour bien se détacher du fond continu et suffisamment éloignée des raies voisines 600 et 533 pour qu'il n'y ait pas de chevauchement. A un angle supérieur à 60° , une lecture à $\pm 0,03^\circ$ assure une précision relative



- Fig. 17 -

Variation des titres chimiques et pondéraux pour $\text{UO}_{2,00}$ et $\text{UO}_{2,10}$

parés par saupoudrage à travers un gabarit d'un porte-objet de microscope enduit de Seccotine ont des épaisseurs entre 0,07 et 0,1 mm. Leur surface se trouvant en saillie par rapport à l'axe de rotation (fig. 2) du goniomètre, l'erreur systématique géométrique sera par défaut et de l'ordre de grandeur :

$$\frac{da}{a} = \frac{-S}{R} \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} < \frac{1}{4} \quad \frac{3}{2} \quad \frac{1}{1\,700} \approx \frac{1}{8\,000}$$

A partir du pointé de la seule 620, nous obtenons donc un paramètre approché par défaut à 0,001 kX. Le tableau VI fournit une justification expérimentale du procédé dans un cas particulier. La raie $\text{K}\alpha_2$ est éliminée graphiquement par la méthode de Raschinger. Pour $\theta = 63^\circ$, les raies α_1 et α_2 sont séparées de $2\Delta\theta = 0,575^\circ$, ce qui assure à l'analyse graphique une précision suffisante pour ne pas nuire à la qualité du pointé (fig. 18).

TABLEAU V

Recuits et oxydation de $UO_{2,10}$ (a) à l'air.
Rayonnement $CuK\alpha_1$ - Réflexions 620.-

Titre global (b)	$\Delta\pi$ (c)	(d)	2θ	Largeur	Conditions de traitement
$UO_{2,10}$	0	2,09 ₇	126,02°	0,32	Produit de départ
		2,09 ₉	126,30°	0,36	Recuits du même en tubes scellés } 12h à 300° 12h à 600° 12h à 800°
		2,09 ₆	126,45°	0,39	
		126; 15+127; 10 (e)			
$UO_{2,13}$	0,03	2,09 ₆	126°,0 ₆	0,32	Oxydation de $UO_{2,10}$ à l'air } 4h à 140° 6h à 140° 30h à 140° 90h à 130° 500h à 130°±10°
$UO_{2,17}$	0,07	2,13	126°,0 ₈	0,39	
$UO_{2,27}$	0,17	2,20	126°,0 ₈	0,45 à 0,50	
$UO_{2,33}$	0,23	2,33	très large	"	
$UO_{2,40}$	0,30	2,40	très large	"	

- (a) Produit de réduction industrielle de UO_3 très pur par H_2 , conservé 4 ans en flacon non hermétique.
 (b) Titre initial = $UO_{2,10}$, additionnée de la variation du titre pondéral $\Delta\pi$ (col.2).
 (c) Variation de titre réduite de la prise de poids en cours d'oxydation
 (d) Titre déterminé par oxydimétrie.
 (e) Réflexion dédoublée, correspondant à l'apparition des deux phases cubiques UO_2 et U_4O_9 .

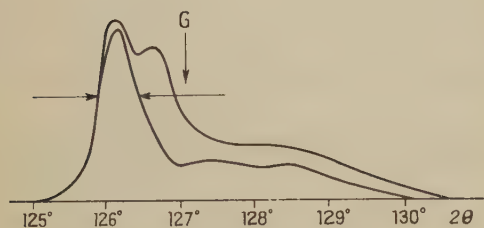
TABLEAU VI

Paramètre de UO_2 déduit des réflexions $\theta > 55$

h k l	θ_{α_1}	$a = h^2 + k^2 + l^2$
531	56,46	5,456
600	57,71	5,457
620	63,00	5,456
533	67,47	5,457
622	69,135	5,457

valeur extrapolée $a = 5,4579 \pm 0,0002$

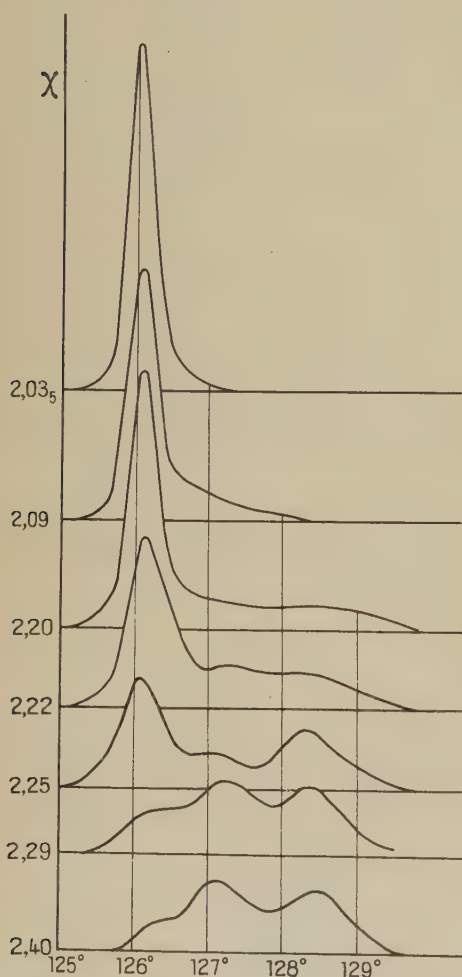
La figure 19 et le tableau IV résument l'ensemble des résultats obtenus par cette méthode. L'oxydation n'amène pas initialement de variation de paramètre de UO_2 .



- Fig. 18 -

Décomposition de Rashinger

L'importance relative du nouveau spectre augmente progressivement jusqu'à disparition à peu près complète de celui de UO_2 aux environs de la composition $UO_{2,33}$



- Fig. 19 -

Evolution des profils 620α , en cours d'oxydation.

Cependant, la largeur des raies augmente en même temps que leur intensité diminue (tableau IV). On décèle bientôt un spectre de réflexions ou bandes satellites légèrement déplacé vers les grands angles par rapport au spectre initial (cubique à face centré).

L'importance relative du nouveau spectre augmente progressivement jusqu'à disparition à peu près complète de celui de UO_2 aux environs de la composition $UO_{2,33}$ (fig. 19). La position des raies nouvelles est pratiquement invariable au cours du processus. Au terme de l'oxydation, les raies hhh restant relativement fines par rapport aux hkl (fig. 20), on peut considérer en première approximation qu'il y a déformation quadratique du réseau initial. La résolution insuffisante des multiplets rend incertaine la détermination du rapport $\frac{c}{a}$, mais une valeur inférieure à l'unité serait qualitativement préférable.

Pour la réflexion 620, le passage à la symétrie quadratique devrait se traduire par l'apparition d'un triplet 620, 602 et 206. En fait, deux seulement de ces raies apparaissent et leur indexage n'est donc pas immédiat. Si on considère toutefois que l'une est certainement 602, la position possible des deux autres, et donc

les valeurs des constantes réticulaires s'en déduisent. En posant :

$$\alpha = \frac{1}{a^2}$$

$$\sigma = \frac{1}{c^2} = \alpha + d\alpha$$

on a :

$$\frac{1}{d_{620}^2} = (h^2 + k^2 + l^2) \alpha = 40 \alpha$$

$$\frac{1}{d_{602}^2} = 40\alpha + 4 d\alpha$$

$$\frac{1}{d_{206}^2} = 40\alpha + 36 d\alpha$$

d'où, au second ordre près :

$$\frac{d_{620} - d_{602}}{d_{602} - d_{206}} \neq \frac{1}{8}$$



- Fig. 20 -

Spectre de $UO_{2,3}$ montrant le

On a donc les deux possibilités : caractère quadratique de la déformation.

h k l	2 θ	Paramètres (1)	h k l	2 θ	Paramètres (2)
620	127,15	a = 5,427	620	126,95	a = 5,437
602	128,40	c = 5,17	602	127,15	c = 5,389
206	137		206	128,40	

(1) déduits de 620 et 602

(2) déduits de 602 et 206

Seule, la seconde combinaison donne des valeurs en accord avec celles déduites des raies aux petits angles. Nous adoptons donc:

$$\begin{aligned} a &= 5,436 \pm 0,003 & \frac{c}{a} &= 0,991 \\ c &= 5,389 \pm 0,002 \end{aligned}$$

Il ne s'agit que d'une approximation et l'inversion du rapport d'axes n'est pas impossible.

Evolution au cours du recuit.

L'évolution est extrêmement lente.

a) En même temps que le titre chimique rejoint le titre pondéral (cf. tableau V), la cristallinité se détériore fortement, ce qui entraîne un élargissement notable de toutes les réflexions.

b) Le spectre quadratique et celui de l' UO_2 primitif se confondent progressivement. Il y a retour à une symétrie statistique avec diminution du paramètre qui tend vers une valeur limite: $a_n = 5,458 - 0,12 n$, a_n étant le paramètre atteint à la limite par l'oxyde UO_{2+n} .

c) Après une durée de traitement qui dépend de la température, 20 h à 700° , 3 à 4 000 h à 140° , on aboutit finalement par transition progressive aux mélanges d'oxydes α , β , γ déjà décrits.

B - DISCUSSION ET INTERPRETATION DES RESULTATS.

L'allure parabolique de la réaction suggère immédiatement une réaction contrôlée par diffusion.

ANDERSON [3] a proposé deux modèles possibles de réaction :

a) diffusion en phase unique avec établissement à travers le grain d'un gradient continu de concentration ;

b) apparition d'une seconde phase adhérente et réaction à l'interface contrôlée par la diffusion du gaz à travers la nouvelle phase. ANDERSON ayant noté que des UO_2 de dimensions cristallines différentes pouvaient être oxydés et réduits successivement sans que leur surface spécifique soit changée à quelques pour cent près, conclut que la structure ne présente à aucun instant de discontinuité due au passage d'une interface à travers le cristal, ce qui l'amène à adopter le modèle a [3]. Des mesures de pouvoir émanant (CORNUET et LEVEQUE, non publié) confirment qu'il n'y a pas augmentation des surfaces libres au cours de l'oxydation à basse température. Il reste à voir cependant si le modèle proposé est conciliable avec l'évolution des spectres X rapportée plus haut.

La liaison entre cinétique et spectre X peut se faire sur la base des deux hypothèses :

1) l'oxydation entraîne une contraction de la maille suivant la loi de Végard ;

2) l'intensité relevée en un point $h = \frac{\sin \theta}{\lambda}$ correspondant à une concentration (c) est proportionnelle à la masse de produit de concentration comprise entre c et $c + \Delta c$.

La première hypothèse suggérée par l'apparition des déformations sur les flancs aux grands angles des raies de UO_2 a été vérifiée dans le cas des produits homogénéisés (Chapitre II). Elle ne présente donc pas trop d'arbitraire.

La deuxième consiste à remplacer des cristaux déformés présentant chacun le même gradient radial de concentration par des cristaux parfaits de titres différents, en proportions telles que la loi de concentration soit la même dans les deux cas. Pour repasser au modèle de diffusion homogène, il faudrait donc composer le profil obtenu par une fonction dont la détermination rigoureuse est malheureusement impossible. Mais, comme toute composition aboutit

à un élargissement, le profil ainsi calculé sera nécessairement plus fin que celui que donnerait un modèle plus exact.

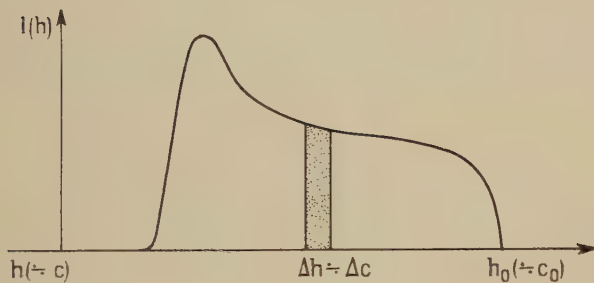
On peut écrire (fig. 21) :

$$d = d_0 (1 - kc) \quad \Delta d = -k \Delta c$$

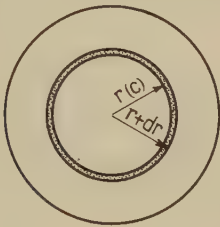
$$\frac{\Delta d}{d} = - \frac{\Delta h}{h} \quad \text{et, à un facteur constant près :}$$

$$\Delta c = \Delta h$$

$$I(h) dh = I(h) dc = I(c) dc.$$



$$I \Delta h \approx r^2(c) dr$$



- Fig. 21 -

Répartition des intensités diffractées en fonction de la concentration.

Chaque grain étant considéré comme sphérique, la masse de produit de concentration entre c et $c + c$ est comprise entre deux sphères de rayons r et $r+dr$:

$$I(c) dc \approx r^2 dr$$

et

$$I(h) \approx I(c) \approx r^2 \frac{dr}{dc}$$

Le modèle adopté est formellement celui de la diffusion dans une sphère de rayon R dont la surface est maintenue à une concentration fixe. La loi de Fick donne alors la relation nécessaire

entre r et $c(r)$:

$$\frac{\delta c}{\delta t} = D \left(\frac{\delta^2 c}{\delta r^2} + \frac{2}{r} \frac{\delta c}{\delta r} \right)$$

ou en posant :

$$\mu = cr \quad \frac{\delta \mu}{\delta t} = D \frac{\delta^2 \mu}{\delta r^2}$$

avec les conditions aux limites : $\mu(R, t) = K R \psi(t)$

$$\mu(0, t) = 0$$

$$\mu(r, 0) = 0$$

La comparaison des pouvoirs diffractants théoriques et expérimentaux devant être faite à différents stades de l'oxydation, les temps seront définis implicitement en fonction du taux d'oxydation (ou titre moyen) par :

$$m(t) = \left(\frac{\int_0^r c r^2 dr}{\int_0^r r^2 dr} \right) (t)$$

et il faudra évaluer ensuite :

$$[c(r)]_t, \quad \left(\frac{\delta c}{\delta r} \right)_t \quad \text{et} \quad I(c) = \frac{r^2}{\left(\frac{\delta c}{\delta r} \right)_t}$$

Utilisant les transformées de Laplace définies par :

$$F(x, p) = \int_0^\infty e^{-pt} f(x, t) dt = f(x, t)$$

et les conditions aux limites, l'équation aux dérivées partielles se transforme en simple équation différentielle :

$$D \frac{d^2 U}{dr^2} - p U = 0$$

qui donne immédiatement avec

$$x = \frac{r}{R} \quad \mu = \frac{R}{\sqrt{D}}$$

$$C(x, p) = K \frac{\text{Sh } \mu x \sqrt{p}}{\text{Sh } \mu \sqrt{p}} = c(x, t)$$

$$\frac{dC}{dx} = K \frac{\mu x \sqrt{p} \text{Ch } \mu x \sqrt{p} - \text{Sh } \mu x \sqrt{p}}{p x^2 \text{Sh } \mu x \sqrt{p}} = \left(\frac{\delta c}{\delta x} \right)_t$$

$$M(t) = \frac{3K}{\mu^2} \left(\frac{\mu \text{Ch } \mu \sqrt{p}}{p^{\frac{3}{2}} \text{Sh } \mu \sqrt{p}} - \frac{1}{p^{\frac{1}{2}}} \right) = m(t)$$

L'utilisation du théorème d'inversion

$$f(x) = \frac{1}{2j\pi} \int_{c-j\infty}^{c+j\infty} e^{tp} F(x, p) dp$$

amène finalement à

$$m(t) = K \left(1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-\frac{n^2 D}{R^2} t} \right)$$

$$c(x, t) = K \left(1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{\sin n \pi x}{n \pi x} e^{-\frac{n^2 D \pi^2 t}{R^2}} \right)$$

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_t = \frac{2 K}{\pi x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{n \pi x \cos n \pi x - \sin n \pi x}{n} e^{-\frac{n^2 D \pi^2 t}{R^2}}$$

d'où
$$I(c) \approx \frac{x^4}{\sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{n \pi x \cos n \pi x - \sin n \pi x}{n} e^{-\frac{n^2 D \pi^2 t}{R^2}}}$$

Les différents termes ont été évalués numériquement pour

$$m(t) = 0,5 K$$

$$m(t) = 0,6 K$$

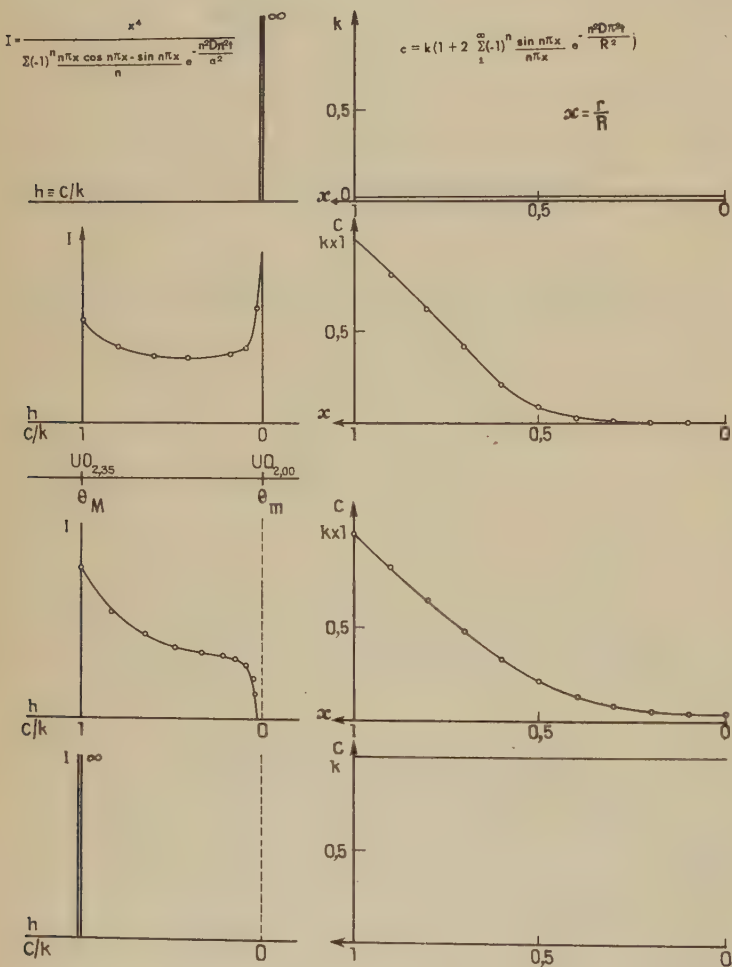
(les différentes séries convergent assez rapidement et les 5 ou 6 premiers termes sont suffisants), ce qui, joint aux valeurs évidentes en $t = 0$ ($m(t) = 0$) et $t \rightarrow \infty$ ($m(\infty) = K$), donne une idée de l'évolution du spectre au cours de l'oxydation (fig. 22).

En gros, jusqu'à $t = 0,5$ (soit environ $UO_{2,17}$), la raie UO_2 relativement fine et intense doit s'accompagner, du côté des grands angles, d'une bande diffuse terminée par un léger maximum à un angle θ_M , correspondant à la limite d'oxydation : ($\approx UO_{2,35}$). Très rapide-

- Fig. 22 -

Evolution des concentrations et profils théoriques dans le modèle de diffusion radiale homogène.

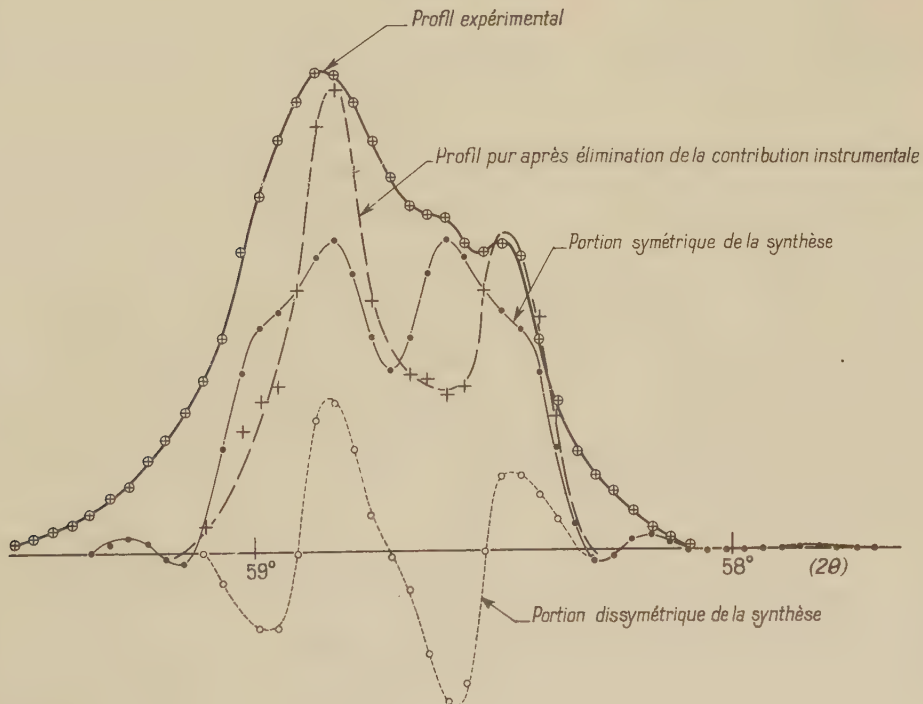
ment, après $t = 0,5$ la raie UO_2 disparaît et il ne reste plus qu'une bande dissymétrique dont le maximum θ_m se renforce progressivement,



θ_m tendant vers θ_M qui reste constant.

La comparaison avec l'expérience aux premiers stades d'oxydation n'est pas décisive. La conservation du spectre de UO_2 peut s'interpréter alors aussi bien dans le modèle à gradient continu que dans un modèle discontinu. Les bandes satellites sont, d'autre part, trop faibles pour qu'on puisse espérer tirer beaucoup de renseignements de leur profil.

Par contre, l'évolution rapide prévue pour $0,5 < t < 0,6$ constitue un bon critère. La détermination de $t=0,5$ étant assez imprécise, nous avons choisi pour l'étude expérimentale détaillée un échantillon de composition $UO_{2,22}$ c'est-à-dire $t > 0,60$. Le produit au terme de son oxydation présentant une déformation quadratique, l'hypothèse (1), (contraction suivant la loi de Végard), se trouverait grossièrement fausse pour toute autre réflexion qu'une hhh. Sur un spectre de pou-

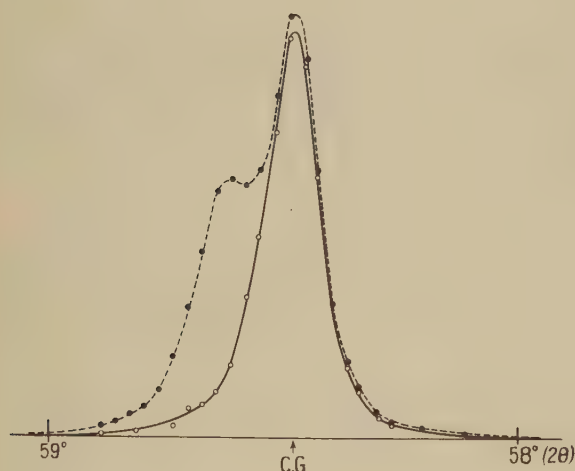


- Fig. 23 a - Elimination de l'élargissement instrumental pour la réflexion 222.

dre, les deux premiers ordres (111) et (222) sont seuls utilisables et comme (111) correspond à un angle trop petit pour donner une dis-

persion suffisante, il ne reste plus que (222).

Le profil de la réflexion $29^\circ < \theta < 29,75^\circ$ a été relevé par enregistrement lent $1/50^\circ (\theta)$ par minute, et comptage à point fixé de 0,02 en 0,02°. Les deux courbes obtenues sont pratiquement identiques. La réflexion (fig. 23) se présente comme une bande large, dissymétrique avec un maximum accusé du côté des grands angles. Il s'agit en réalité de deux bandes superposées dues aux longueurs d'ondes K_1 et K_2 du cuivre. L'analyse de Raschinger affine déjà la courbe et révèle l'existence de deux maxima peu séparés (fig. 23). Mais



- fig. 23 b -

à un angle aussi faible, l'élargissement instrumental, dû à la distribution spectrale du rayonnement et à l'optique de l'appareil, est considérable par rapport à la largeur propre de la réflexion. La méthode de RASCHINGER [22] reste insuffisante et on doit faire appel à la méthode de STOKES qui permet l'élimination totale de l'effet instrumental. Celle-ci est basée sur le fait que, dans le domaine angulaire assez étroit, le profil expérimental $h(\theta)$ est le produit

de convolution de la fonction de diffraction $f(\theta)$ et de la fonction instrumentale $g(\theta)$:

$$h(\theta) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\theta') g(\theta - \theta') d\theta'$$

La transformée d'un produit de convolution étant le produit des transformées des deux fonctions composées, on a :

$$H_n = F(n) \cdot G(n)$$

avec

$$H_n = \int_{-\infty}^{+\infty} h(x) e^{-2\pi i n x} dx$$

d'où

$$F(n) = \frac{H(n)}{G(n)}$$

$$f(\theta) = \sum_{-\infty}^{+\infty} \frac{H(n)}{G(n)} \exp. 2\pi i n \theta$$

La méthode repose expérimentalement sur la détermination de la fonction instrumentale. Si on dispose d'un échantillon ayant les mêmes caractéristiques massiques (densité, absorption, granulométrie) que l'échantillon à étudier et composé de cristallites suffisamment parfaites pour que leur pouvoir réflecteur soit assimilable à une mesure de Dirac, l'optique de l'appareil restant d'autre part inchangée, le spectre $h'g(\theta)$ donné par ce corps satisfait à la relation.:

$$h'g(\theta) = \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(\theta') g'(\theta' - \theta) d\theta = g'(\theta)$$

c'est-à-dire donne expérimentalement la fonction instrumentale.

Dans le cas présent, il suffit donc de relever dans les mêmes conditions expérimentales le profil 222 d'un UO_2 frais bien cristallisé (fig. 23 b).

En pratique, les courbes ont été remplacées par leurs histogrammes de 0,02 en 0,02° (2θ) et les différentes sommations effectuées à l'aide des bandes de Beever-Lipson à des intervalles de 3°.

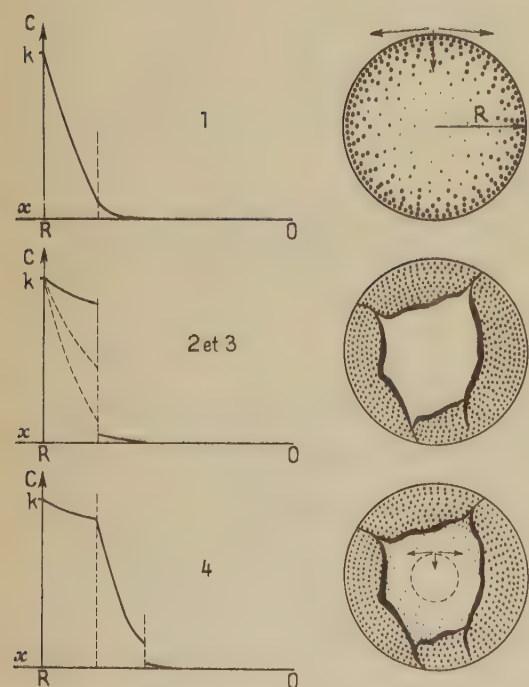
La figure 23 représente le profil de la bande 222 après élimination des effets instrumentaux. La largeur résiduelle n'est plus due qu'aux dimensions des domaines cristallins et on constate immédiatement :

1/ le pouvoir réflecteur est pratiquement négligeable en dehors de deux raies presque entièrement résolues ;

2/ l'une correspond exactement à UO_2 ($2 \theta = 58^{\circ}43$) ,
l'autre ($2 \theta = 58^{\circ}85$) à $UO_{2,35}$ ($a = 5,44$, $c = 5,39$)

L'oxydation amène donc l'apparition de domaines incohérents possédant soit la composition initiales $UO_{2,00}$, soit le titre limite d'oxydation $UO_{2,35}$, les titres intermédiaires ne représentent qu'une portion très faible de la masse totale. Ces domaines coexistent à l'échelle de la cristallite élémentaire et n'ont rien à voir avec la distribution de tailles dans l'échantillon (les plus petits grains étant complètement oxydés alors que les tailles supérieures sont à peine touchées (loi en $\frac{D \cdot x^2}{R^2} t$). En effet, si c'était le cas, la

partie non oxydée s'enrichirait progressivement en particules de plus en plus grandes. Les raies du spectre UO_2 qui leur correspondent garderaient leur largeur initiale ou même s'affineraient, alors qu'en fait elles s'élargissent rapidement (cf. fig. 19 et tableau IV), ce qui traduit bien une diminution des dimensions moyenne des domaines non oxydés. Ainsi, dans la bande analysée, la largeur est de l'ordre de $0,15^{\circ}$ ce qui correspond à 500 à $600 \text{ \AA}$ contre plus de 1500 initialement



- Fig. 24 -

Schéma d'oxydation par gradient discontinu.

Le modèle de diffusion en phase unique avec gradient continu prévoyait une large bande diffuse (fig. 22) : il n'explique pas d'une façon satisfaisante l'évolution du spectre X.

D'autre part, les dimensions des domaines oxydés ne croissent pratiquement pas au cours de la

cinétique : il n'y a donc pas déplacement continu d'une interface entre deux phases distinctes comme le demanderait le modèle 2. D'ailleurs, comme le montrent les mesures de densités, leur structure se déduisant de UO_2 par insertion d'oxygène en positions interstitielles dans le réseau initial, les produits oxydés appartiennent à la continuité de la phase unique métastable obtenue par recuits à basse température entre UO_2 et $\text{UO}_{2,35}$. Il n'y a aucune raison de postuler l'apparition d'une interface au sens de Gibbs. On doit simplement admettre la formation discontinue de domaines suffisamment désorientés les uns par rapport aux autres chacun atteignant indépendamment la limite d'oxydation.

Schéma du mécanisme d'oxydation.

Nous proposons le schéma d'oxydation (fig. 24).

1) La diffusion de l'oxygène dans la masse du grain à partir d'une couche d'absorption de composition constante (à une température et sous une pression déterminée) provoque, par suite de la contraction du réseau, des contraintes élastiques qui varient très rapidement le long du rayon.

2) Quand ces tensions excèdent les limites de résistances mécaniques du matériau, elles se résolvent par des glissements sur des plans privilégiés créant des dislocations tant entre le coeur et la surface qu'à l'intérieur de la couche superficielle elle-même.

3) Ces dislocations s'opposent à la diffusion de l'oxygène vers l'intérieur jusqu'à ce que les domaines externes ainsi délimités aient atteint leur titre final, ou au moins qu'une différence importante de concentration se soit établie de part et d'autre de la discontinuité.

4) L'oxydation reprend alors en suivant le même mécanisme.

Au terme de ce processus, le cristal se trouve transformé

en sous-domaines de titres peut être légèrement différents et dont la cohérence mécanique est assurée par des déformations plastiques. Celles-ci correspondent à une extension tangentielle et une compression radiale, ce qui justifie la différentiation d'un axe (100) réduisant la symétrie de cubique à quadratique.

L'occupation par un atome d'oxygène des sites cristallographiques équivalents, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ et $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ amènerait au titre théorique UO_3 . En réalité, l'oxydation est limitée par la composition superficielle de la couche absorbée :

$$n = f(p, T)$$

L'expérience paraît indiquer [3] que

$$\frac{\partial n}{\partial T} < 0 < \frac{\partial n}{\partial p}$$

L'oxydation à basse température serait susceptible d'amener à des titres limites supérieurs, ce que confirme l'existence dans la nature d'oxydes naturels cubiques de composition moyenne allant jusqu'à 2,6 et même 2,8. De telles compositions, accessibles au cours de temps géologiques, échappent évidemment à l'expérience du laboratoire [21], [23].

Le modèle n'impose pas la fragmentation du grain ni l'augmentation des surfaces libres : l'argument tiré par ANDERSON de la constance des surfaces spécifiques est sans portée. D'ailleurs, même le passage d'une véritable interface n'entraîne pas nécessairement de fragmentation (par exemple, dans le cas de la diffusion Cu - Zn). En pratique, ce n'est qu'une modification du modèle de diffusion radiale tenant compte de l'anisotropie élémentaire du milieu et des déformations mécaniques introduites par la réaction.

A partir de la distribution, calculable, des tensions et des caractéristiques mécaniques de l'oxyde, on pourrait déterminer

l'influence de la taille des grains sur la déformation observable. Qualitativement, en dessous d'une taille critique de l'ordre de celle des domaines observés, soit 200 à 300 Å, le gradient continu doit persister pendant tout le processus. Pour des dimensions très supérieures et en supposant les mêmes gradients de concentration, l'épaisseur de la couche externe croît avec la taille du grain. A titre de confirmation, nous avons étudié plus rapidement le comportement de deux produits de granulométrie très différente.

Oxydes pyrophoriques.

A quelques détails près, nous ne pouvons que confirmer les résultats de BOULLE et collaborateurs [25]. La décomposition sous vide à 300° de l'oxalate monohydrate ne donne qu'assez rarement le composé stœchiométrique UO_2 reconnaissable à sa couleur. Le produit obtenu est le plus souvent noir avec la consistance de la suie. La réduction ultérieure par le métal vers 250° aboutit à l'oxyde brun clair, mais même alors, les raies de diffraction restent très larges, indiquant pour les cristallites des dimensions de l'ordre de 70 à 100 Å. Un tel produit adsorbe jusqu'à 8 pour cent de son poids en eau, soit 30 à 40 fois plus que les oxydes préparés à 800 - 1000°C. L'oxydation, très difficile à contrôler, peut amener jusqu'aux environs de UO_3 sans formation des espèces intermédiaires. Celles-ci toutefois sont obtenues par recuit isothermes des titres leur correspondant : leur non apparition au cours de la cinétique peut s'expliquer par la faible probabilité de nucléation dans des cristallites ne comportant qu'un petit nombre d'atomes.

L'oxydation ne provoque aucune dissymétrie des raies, qui restent toutes aussi larges, mais il serait imprudent d'en tirer des conclusions. En effet :

1/ le phénomène n'est pas toujours isotherme : l'oxyde s'échauffe jusqu'à s'enflammer parfois spontanément ;

2/ si on diminue la pression partielle d'oxygène au dessous

de 10^{-2} mm Hg, on peut ralentir et rendre isotherme l'oxydation, mais alors le phénomène est fondamentalement différent, puisque c'est l'approvisionnement de la couche adsorbée qui contrôle la réaction et non plus la diffusion dans le grain ;

3/ dans des particules aussi petites, la distinction entre l'oxygène adsorbé à la surface ou réagi dans la masse s'estompe considérablement. On peut calculer que pour une taille de $100 \text{ \AA}$, selon que le réseau est terminé en surface par des U ou des O, le titre variera de $\text{UO}_{1,8}$ à $\text{UO}_{2,2}$. La notion de composition moyenne devient alors très floue.

Oxydes frittés.

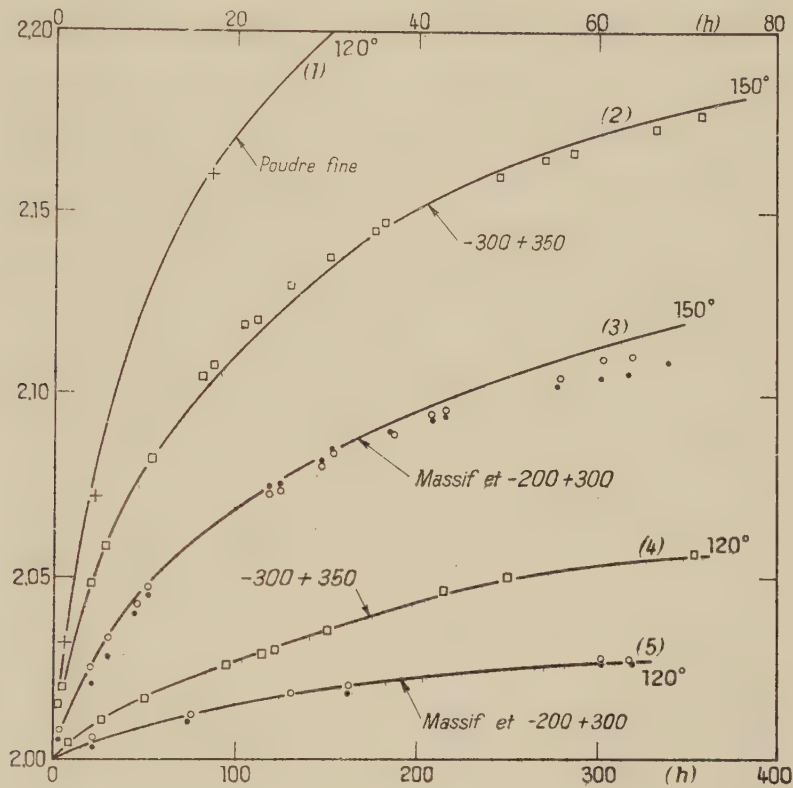
Sur un grain unique de grandes dimensions, on pouvait espérer détecter les discontinuités de la cinétique dues à la formation successive des sous-domaines. Les dimensions de ces derniers augmentant, leur spectre X devrait être également mieux défini.

Faute d'un monocristal, nous avons essayé d'utiliser un produit fritté (1400°C sous H_2) qui apparaissait composé de cristallites de plusieurs microns.

Une partie du produit a été broyée puis séparée en deux granulométries : $-200, +300$ et $-300, +350$, le reste a été utilisé sous forme de blocs de quelques millimètres. La figure 24 donne la reprise de poids aux deux températures 150 et 120° . On voit immédiatement (fig. 25) que la portion massive a la même cinétique de reprise de poids que la portion ($-200, +300$). La comparaison des densités géométriques $8,6 < \rho < 8,9$ et picnométriques $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 10,4$ à $10,6$ expliquent bien ce comportement : le fritté présente une macroporosité ouverte très considérable et l'oxydation se fait dans la masse. Il n'y a donc aucun espoir de mettre en évidence les discontinuités de la cinétique.

Par contre, les spectres X (fig. 26) montrent clairement le

développement des domaines oxydés qui donnent des raies relativement fines et bien séparées de celles du spectre de UO_2 . La similitude



- Fig. 25 -

Cinétique d'oxydation des produits frittés.

des spectres obtenus pour des granulométries très différentes exclut là aussi la possibilité d'un effet de distribution des dimensions cristallines.

- C O N C L U S I O N -

Les énergies d'activation déduites des temps 1/2 sont du même ordre de grandeur pour les différentes granulométries, soit 29 kcal (déterminées pour 120, 140, 160 et 175 °C) pour la poudre fine contre 25 à 30 kcal pour les produits frittés (120° et 150 °C), en accord satisfaisant avec les 27 kcal indiqués par ANDERSON.

La reprise de poids étant sensiblement parabolique, on peut prendre comme coefficient moyen de diffusion la valeur du paramètre D dans l'équation :

$$m(t) = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum \frac{1}{n^2} e^{\frac{-Dn^2\pi^2 t}{a^2}}$$

On a alors :

$$\frac{\pi^2 D}{a^2} t_{1/2} = 0,30$$

ou

$$\frac{D}{a^2} = \frac{3 \cdot 10^{-2}}{t_{1/2}}$$

La détermination même de D souffrira de l'incertitude sur a.

Pour $a = 1\ 000 \text{ \AA}$ on trouve :

t (en °C)	120	140	160	175	extrapolé à 600
D (en cgs)	$4 \cdot 10^{-17}$	$1,6 \cdot 10^{-16}$	$0,95 \cdot 10^{-15}$	$1,6 \cdot 10^{-15}$	$2 \cdot 10^{-10}$

ANDERSON indique des valeurs 4 fois plus faibles, ce qui reste cependant dans la marge d'erreur due à la détermination de a^2 . Sur ces bases, les frittés auraient des dimensions de 3 à 5 μ , ce qui semble raisonnable.

Il existe peu de données numériques sur les phénomènes de diffusion à aussi basse température. JOST donne pour la diffusion dans AgCl à 238 °C :

$$D_{\text{Cu}^+} = 2.10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$D_{\text{Na}^+} = 3.5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Mais il s'agit de cations, alors que dans notre cas l'élément mobile paraît bien être l'oxygène.

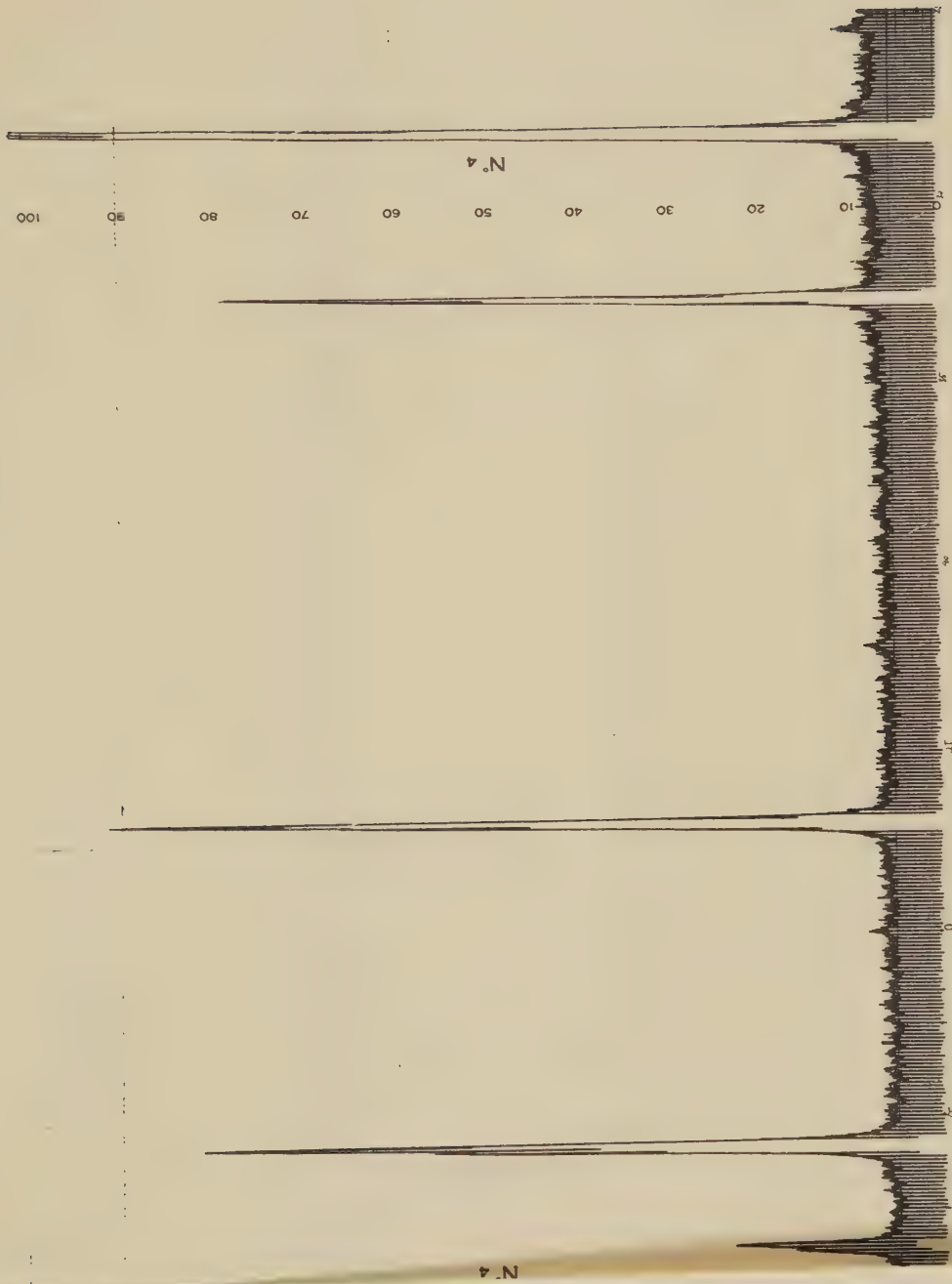
CHEMLA (thèse Paris 1954) trouve pour la diffusion du Cl^- dans ClNa des D de l'ordre de 10^{-11} à 600°. Par extrapolation, on obtient pour UO_2 , $2 \cdot 10^{-10}$ à cette même température. Evidemment il s'agit d'un coefficient moyen qui ne tient pas compte de l'hétérogénéité entre coeur et surface de grains. Mais les valeurs numériques rapportées dans la littérature concernent elles-mêmes des domaines de diffusion de l'ordre du mm : sur de pareilles dimensions les défauts cristallins ne doivent pas manquer et il s'agit là probablement de moyennes aussi.

La diffusion de l'oxygène dans UO_2 n'est donc pas extraordinairement rapide. Le caractère particulier des phénomènes observés tient plutôt à l'heureuse combinaison d'un état de division très accentuée qui favorise la réaction dans la masse et d'une densité élevée qui rend les déformations à l'échelle élémentaire accessibles aux rayons X. On devrait s'attendre à des phénomènes semblables chaque fois qu'un gradient important de concentration est imposé à une cristallite élémentaire. Ce n'est que lorsque le domaine de diffusion est grand par rapport aux dimensions mosaïques que les

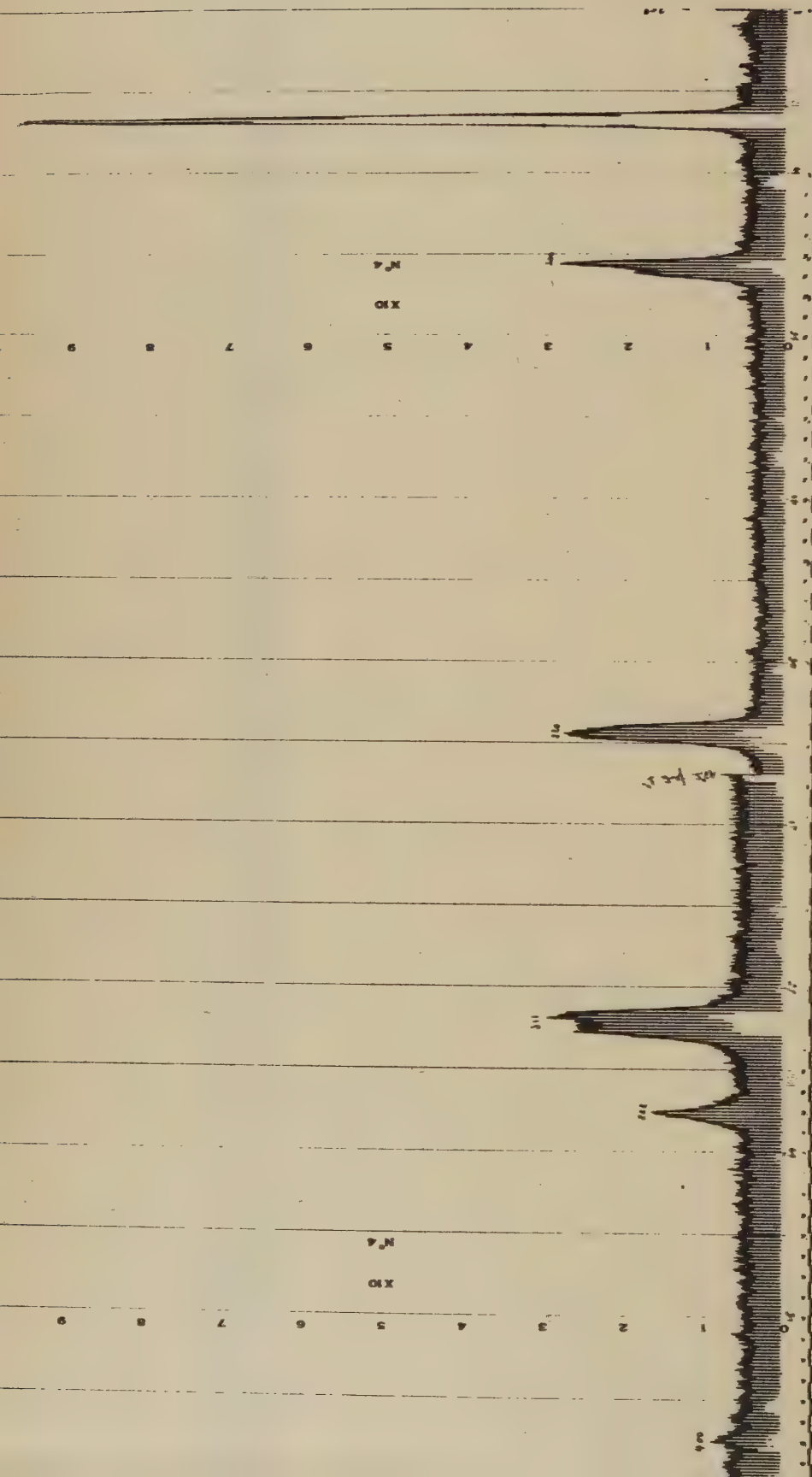
lois de diffusion homogène pourront s'appliquer.

Dans notre cas, l'oxydation fait probablement intervenir les solutions solides intermédiaires entre UO_2 et $\text{UO}_{2,4}$, mais avec une distribution massique différente de celle prévue par la loi de FICK. La coexistence des deux compositions extrêmes pendant pratiquement toute la réaction aurait pu amener à tort à envisager une réaction d'interface. Nous pensons que le modèle proposé, en faisant intervenir la déformation mécanique, permet d'interpréter au moins phénoménologiquement les aspects cinétiques et cristallographiques de l'oxydation d'un produit en poudre fine ⁽¹⁾.

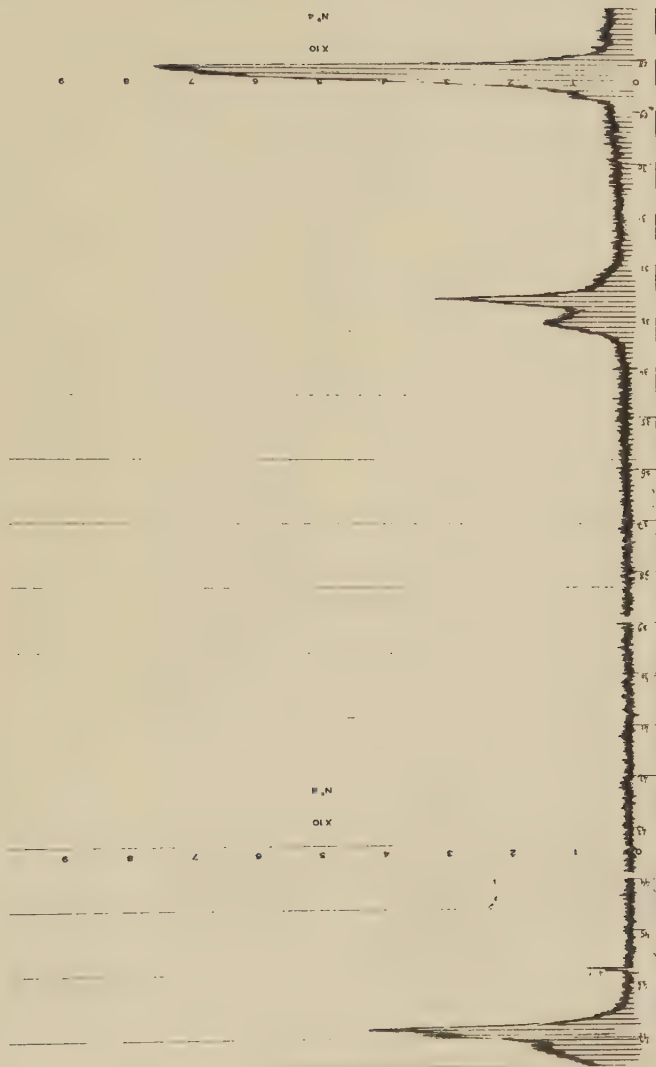
(1) Le même type de phénomène a récemment été rapporté dans l'oxydation des mixtes (U,Th) O_2 . (J.S. ANDERSON et al. J. chem. Soc. 1954, 3324-3331)



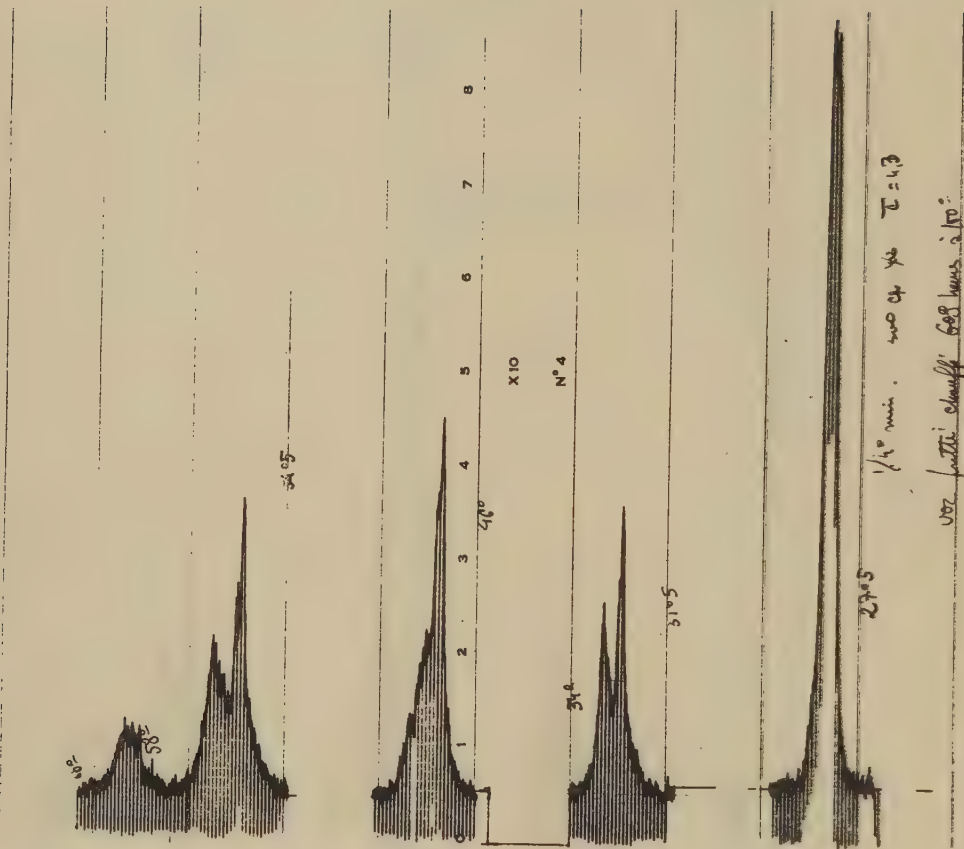
- Fig. 26 a -
entre X d'oxydes cubiques. Non oxydé.



- Fig. 26 b -
Spectre X d'oxydes cubiques.
Poudre fine oxydée. (Titre $UO_{2,21}$).

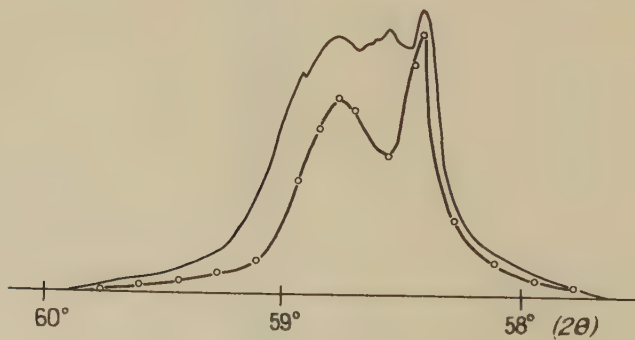


C -
cubiques.
) titre UO_2 2,08



- Fig. 26 d -

Spectre X d'oxydes cubiques.
Fritté broyé (tamis 200) titre $UO_{2,08}$



- Fig. 26 e -

Spectre X d'oxydes cubiques.
Fritté broyé (tamis 200) titre 2,08 profil 222

- B I B L I O G R A P H I E -

- [1] BILTZ W., MULLER H.
Z. Anorg. Chem. Dtsch., 1927, 163, 257.
- [2] RUNDLE R.E
J. Am. Chem. Soc., 1948, 70, 99-105.
- [3] ALBERMAN J.K., ANDERSON J.S.
J. Chem. Soc. G.B., 1949, S₂, 303.
- [4] JOLIBOIS P.
C.R.Acad. Sc. Fr., 1947, 224, 1395.
- [5] GRØNVOLD F., HARALDSEN H.
Nature G.B. 1948, 162, 69 et 70.
- [6] ZACHARIASEN W.
Acta Cryst. Dan. 1948, 265.
- [7] BOULLE P., DOMINE-BERGES M.
C.R. Acad. Sc. Fr. 1948, 227, 1365.
- [8] FRIED Sh., DAVIDSON N.
U.S. Patent 2.477.924. Août 1944.
- [9] HOCKSTRA H.R., KATZ J.J.
A E C D 2954 - Argonne Lab. 10 VIII 1950.
- [10] TOURNARIE M.
J. Phys. et Rad. Fr., 1954, 15, 11A-22A.
- [11] PARRISH W.
Science. USA., 1951, 110, 368.
- [12] WILSON A.J.C.
J. Sc. Inst. G.B., 1950, 27, 221.

- [13] RASHINGER W.A.
J. Sci. Inst. G.B., 1948, 25, 253.
- [14] HERING H., PERIO P.
Bull. Soc. chim. Fr., 1952, 19, 351.
- [15] JACOB C.W., WARREN B.E.
J. Am. chem. Soc., 1937, 59, 2588.
- [16] KATZ J.J., RABINOWITCH E.
The Chemistry of Uranium, Part. I. N.Y. 1951.
- [17] ANDERSON J.S.
Bull. Soc. chem. Fr., 1953, 20, 781.
- [18] DOMINE-BERGES M.
Thèse Paris 1949.
- [19] PERIO P.
Bull. Soc. chim. Fr., 1953, 20, 776.
- [20] PERIO P.
Bull. Soc. chim. Fr., 1953, 20, 256.
- [21] BROOKER E.J., NUFFIELD E.W.
Am. Minéralogist., 1953, 37, 353.
- [22] STOKES A.R.
Proc. Phys. Soc. G.B. 1948, 61, 382.
- [23] PERIO P.
Bull. Soc. chim. Fr., 1953, 20, 841.
- [24] ROBERTS L.E.J.
A.E.R.E. C/R 887, Harwell, 1953.
- [25] BOULLE P., JARRY., DOMINE-BERGES.
C.R. Acad. Sc. Fr., 1950, 230, 300

TABLE DES MATIERES

- INTRODUCTION

- CHAPITRE I. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

A. Dosage de l'oxygène.....	6
B. Examen aux rayons X.....	12
Mesures des constantes réticulaires.....	19
Détection et identification des phases.....	29

- CHAPITRE II. ESPECES CRISTALLOGRAPHIQUES ENTRE U ET UO_3 .

A. De U à UO_2	32
B. De UO_2 à U_3O_8	40
C. De U_3O_8 à UO_3	62

- CHAPITRE III. CINETIQUE D'OXYDATION DE UO_2 A BASSE TEMPERATURE.

A. Etude expérimentale.....	75
B. Discussion et interprétation des résultats.....	84

DEUXIÈME THÈSE.

Propositions données par la Faculté :

THEORIES MODERNES DE L'OXYDATION DES METAUX

Vu et approuvé :

Paris, le 28 mars 1955

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS.

Vu

et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH.

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Nom du Candidat : PERIO

Prénom : Pierre

Date de soutenance : 2 avril 1955

Numéro d'ordre : Série A, 2 800. N° 3 672

PERIO (Pierre). -

Contribution à l'étude cristallographique du système uranium-oxygène

Commissariat à l'Energie atomique, Service de Documentation, 1955, 107 p., fig.

Th. Sc. Phys., Paris, 1955, Série A, 2 800, n° 3 672

PERIO (Pierre). -

Contribution à l'étude cristallographique du système uranium-oxygène

Commissariat à l'Energie atomique, Service de Documentation, 1955, 107 p., fig.

Th. Sc. Phys., Paris, 1955, Série A, 2 800, n° 3 672

PERIO (Pierre). -

Contribution à l'étude cristallographique du système uranium-oxygène

Commissariat à l'Energie atomique, Service de Documentation, 1955, 107 p., fig.

Th. Sc. Phys., Paris, 1955, Série A, 2 800, n° 3 672

PERIO (Pierre). -

Contribution à l'étude cristallographique du système uranium-oxygène

Commissariat à l'Energie atomique, Service de Documentation, 1955, 107 p., fig.

Th. Sc. Phys., Paris, 1955, Série A, 2 800, n° 3 672

E R R A T A

Page 15, légende fig. 2.

Au lieu de : excentrement
lire deux fois : excentricité

Page 16, note (1), 4ème ligne.

Au lieu de : l'intensité totale diffractée
lire : l'intensité totale reçue

Page 16, note (1), lignes 7 et 8 (formule).

Au lieu de : $e^{-\mu \rho x}$
lire : $e^{-2\mu \rho x}$

Page 24, légende fig. 5.

Au lieu de : valeurs déduites de fig. 5
lire : valeurs déduites de fig. 4

Dans la fig. 5 : au lieu de : calle
lire : cale

Page 30, 5ème ligne.

Au lieu de : RASHINGER
lire : RASCHINGER

Page 33, 7ème ligne.

Au lieu de : 0,05 atm pour cent
lire : 0,05 atome pour cent

Page 39, 24ème ligne.

Au lieu de : émicition
lire : démixion

Page 40, 10ème ligne.

Au lieu de : GOLDSMIDT
lire : GOLDSCHMIDT

Page 43, 1ère ligne :

Au lieu de : $\frac{\sin \theta}{2 \mu} \leq 0,5 \mu$

lire : $\frac{\sin \theta}{2 \mu} \leq 0,5 \text{ micron}$

Page 51, 9ème ligne.

Au lieu de : $\frac{d\varrho}{\varrho} = \frac{\Delta \Sigma M}{M} - \frac{\Delta V}{V}$

lire : $\frac{d\rho}{\rho} = \frac{\Delta \Sigma M}{\Sigma M} - \frac{\Delta V}{V}$

Page 51, dernière formule.

Au lieu de : $\frac{d\varrho}{\varrho}$

lire : $\frac{d\rho}{\rho}$

Page 53, 14ème ligne.

Au lieu de : des produits de titre

lire : des produits quadratiques de titre

Page 54, dans le tableau.

3ème colonne : au lieu de : Phases dentifiées

lire : Phases identifiées

4ème colonne : au lieu de : Paramètres

a b

lire : Paramètres

a c

Page 56, 2ème ligne après le tableau.

Au lieu de : excentrage

lire : excentricité

Page 59, 6ème ligne.

Au lieu de : les oxydes

lire : ces oxydes

Page 59, 21ème ligne.

Au lieu de : + 0,018

lire : $\pm 0,018$

Page 60, fig. 14.

Au lieu de : RASHINGER, lire : RASCHINGER.

Page 60, 25ème ligne.

Au lieu de : substitution $U_{1-x}O_2 + x$

lire : substitution $U_{1-x}O_{2+x}$

Page 61, avant-dernière ligne.

Au lieu de : La composition des volumes

lire : la comparaison des volumes

Page 61, dernière ligne.

Au lieu de : pour les oxydes

lire : pour les oxydes α

Page 62, 1ère colonne, 2ème case.

Au lieu de : $UO_4 \cdot 2H_2$

lire : $UO_4 \cdot 2H_2O$

Page 73, les 3 dernières lignes.

Au lieu de : 3 oxydes quadratiques $\alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3$

lire : 3 oxydes quadratiques $\gamma_1 - \gamma_2 - \gamma_3$

Page 81, 5ème ligne sous le tableau V.

Au lieu de : Variation de titre réduite

lire : Variation de titre déduite

Page 88, fig. 22.

Introduire pour la deuxième courbe à droite : $t = 0,5$

" pour la troisième " " : $t = 0,6$

Page 90, 8ème ligne.

Au lieu de : K_1 et K_2

lire : $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$

Pages 101, 102, 103, 104, 105.

La légende générale de la figure 26 est :

Spectre d'oxydes cubiques : a) Non oxydé

b) Oxydé à $150^\circ C$ c) Oxydé à $150^\circ C$

d) Oxydé à $150^\circ C$ e) Oxydé à $150^\circ C$

Page 106. [13] Au lieu de RASHINGER, lire : RASCHINGER.

